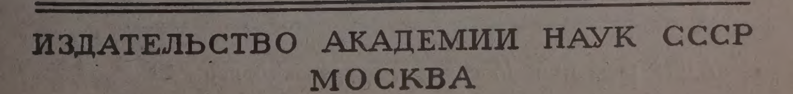
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI

4
ВЫПУСК

АПРЕЛЬ
1957



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА И КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

А. А. Баландин

В последние годы каталитическая дегидрогенизация приобрела большое практическое значение. Достаточно напомнить о промышленном получении синтетического каучука из нефти и об ароматизации нефтяных фракций. Каталитическая дегидрогенизация является незаменимым методом исследования строения углеводородов нефти, терпенов, стеринов и ряда других сложных природных соединений. Из изучения каталитической дегидрогенизации возникла и развилась мультиплетная теория катализа, предложенная автором [1—3].

В свою очередь, эта теория позволяет осмысливать и предсказывать многочисленные факты.

Согласно мультиплетной теории реагирующие атомы должны соприкасаться с катализатором, так как радиус действия химических сил мал. Такое соприкосновение подчиняется определенным закономерностям. Интересно было изучить катализ сложных молекул, не способных накладываться на гладкую поверхность. Совместно с Е. И. Клабуновским [4] мы нашли, что некоторые производные триптицена, несмотря на их сложную форму, способны гидрироваться на скелетном никеле уже при 46° и 1 *атм*. Отсюда следует, что активные центры катализатора — это выступы на его поверхности; на них располагается реагирующая часть молекулы, а остальная ее часть попадает в углубление (рис. 1, *а* и *б* — гидрирование бензольного кольца и карбонильной связи, в отличие от *в* — гидрирования двойной связи, идущего и на плоскости).

Даже изопропиловый и другие вторичные спирты не могут при дегидрогенизации наложиться на плоскость (рис. 2). Поскольку здесь между вторичными и первичными спиртами разница лишь количественная, то и последние должны реагировать на выступах — в виде пиков Тейлора [5] или «биографических» активных центров Ф. Ф. Волькенштейна [6]. Однако, кроме того, мы считаем, что эти выступы несут маленькие грани [7]. Такие островки сродни центрам кристаллизации, они метастабильны и распределены статистически вследствие своей различной площади и высоты, а следовательно, и деформации соседними атомами решетки. Если распределение — экспоненциальное, то это объясняет появление параметра h в уравнении (1) (см. ниже) (Констебл [8], Шваб [9], автор [10], С. З. Рогинский [11] и др.).

Все результаты по кинетике каталитической дегидрогенизации углеводородов, аминов и спиртов, полученные в нашей лаборатории, передаются уравнением [12]:

$$\frac{dx}{dt} = k_d e^{\varepsilon (h-1/RT)} \frac{p_1}{\sum\limits_r z_r p_r}. \qquad (1)$$

Здесь dx/dt — скорость реакции, ε — энергия активации, T — температура в °К, p — парциальные давления, r — номер вещества ($r=1$ для исходного вещества, $r=2$ для продукта дегидрогенизации, $r=3$ для водорода, $r=4$ для постороннего вещества), k_d и z_r— константы.

Дробный множитель с p в уравнении (1), согласно принятым представлениям, соответствует адсорбционной изотерме Лэнгмюра для смесей при больших заполнениях на однородной поверхности или на одинаковых активных центрах и z — относительные адсорбционные коэффициенты. Такое толкование этой дроби в других случаях дали Хиншельвуд [13], Шваб [9], автор [1,14], А. В. Фрост [15], Хоуген [16] и др. Здесь возникают два вопроса: 1) является ли множитель с p вообще адсорбционной изотермой, т. е. имеют ли z смысл относительных адсорбционных коэффициентов, и 2) как согласовать вид адсорбционной изотермы, выводимой для однородной поверхности, с тем, что поверхность, как мы видели, здесь неоднородна.

С. Я. Пшежецкий, Г. Д. Любарский, Н. А. Щеглова и С. К. Мериляйнен [17] недавно высказали точку зрения, что в кинетическом уравнении дегидрогенизации, содержащем функцию p в виде изотермы Лэнгмюра, z есть отношение констант скоростей частичных реакций.

Расчеты автора и С. Л. Кипермана [18] показали, что оба истолкования z являются предельными случаями, причем, для того чтобы z имело обычный смысл относительного адсорбционного коэффициента, необходимо, чтобы константа скорости десорбции непрореагировавших молекул исходного вещества была больше, чем константа скорости реакции дегидрогенизации.

Рис. 1. Гидрогенизация производных триптицена [4]. Модели в масштабе

То, что действительно z — адсорбционный коэффициент, доказано автором, М. Б. Нейманом, О. К. Богдановой Г. В. Исагулянцем, А. П. Щегловой и Е. И. Поповым [19]. Дегидрировались смеси бутана и бутилена, причем один из них метился радиоактивным изотопом C^{14}. Оказалось, что в последовательной реакции

$$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 \qquad (I)$$

образовавшийся из бутана бутилен сначала практически полностью десорбируется, так что дегидрируются в бутадиен только заново адсорбированные молекулы бутилена. Это видно из того, что при дегидрогенизации смесей (1 : 1) бутана и активного бутилена удельные активности бутилена и образовавшегося бутадиена практически совпадают. В случае смесей активного бутана и неактивного бутилена удельная активность бутадиена оказывается несколько ниже, чем бутилена. Опыты проводились при 635° и временах контакта от 0,77 до 3,22 сек. над хромовым катализатором.

Рис. 2. Дегидрогенизация: *а*—изопропилового спирта; *б*—циклогексанола. Модели в масштабе

На рис. 3 дан потенциальный профиль последовательных процессов реакции (I). Пусть k — константа скорости реакции; тогда, согласно найденному, $k_{45} \gg k_{67}$. Однако очевидно, что уровень *4* адсорбированного бутилена в процессе дегидрогенизации бутилена тот же, что и его уровень *6* при дегидрогенизации бутана. Поэтому $k_{65} = k_{45}$ и, следовательно

$k_{65} \gg k_{67}$. Таким образом при дегидрогенизации константа скорости десорбции исходного вещества гораздо больше, чем константа скорости его дегидрогенизации.

Тем самым доказывается, что z имеет смысл относительного адсорбционного коэффициента. Но

$$z_r = a_r / a_1, \tag{2}$$

где a — абсолютные адсорбционные коэффициенты; последние являются константами равновесия адсорбции [20]:

$$A\,(\text{газ}) + S_0\ (\text{своб. пов.}) = AS\ (\text{пов.}), \quad \text{(II)}$$

$$a = \frac{[AS]}{[A]\,[S_0]}. \tag{3}$$

Поэтому для процесса вытеснения с поверхности

$$A(\text{газ}) + A_1S(\text{пов.}) = A_1\,(\text{газ}) + A_r\,S\,(\text{пов.}) \quad \text{(III)}$$

$$z_r = \frac{[A_rS]\,[A_1]}{[A_1S]\,[A_r]}. \tag{4}$$

Тогда согласно термодинамике возможно найти изменения стандартных молярных свободной энергии, теплосодержания и энтропии при адсорбционном вытеснении [21]:

$$\Delta F^0 = -4{,}57\,T \lg z, \tag{5}$$

$$\Delta H^0 = 4{,}57\,T^2 d \lg z / dt, \tag{6}$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H - \Delta F) / T \tag{7}$$

и по таким же уравнениям, где вместо z стоит a,—для адсорбции.

Рис. 3. Потенциальная кривая последовательной дегидрогенизации бутана и бутилена-1 [19]: *1*—C_4H_{10} (газ); *2*—C_4H_{10} (адс.); *3*—C_4H_{10} (акт. компл.); *4*—C_4H_8 (адс.); *5*—C_4H_8 (газ); *6*—C_4H_8 (адс.); *7*—C_4H_8 (акт. компл.); *8*—C_4H_6 (адс.); *9*—C_4H_6 (газ)

Следует подчеркнуть, что определенные по уравнениям (2) —(7) величины a, z, ΔF^0, ΔH^0 и ΔS^0 относятся к каталитически активным центрам, а не к общей поверхности, в чем состоит преимущество рассматриваемого метода. Их определение важно для катализа потому, что через стадию адсорбции должны пройти все молекулы в каталитической реакции.

Противоречие в уравнении (1), касающееся однородности и неоднородности поверхности, устраняется принятием теории квазиоднородных поверхностей, довольно подробно разработанной автором [22]. Квазиоднородная поверхность характеризуется тем, что на ее двух разных активных центрах отношение

$$a_r / a_{r0} = \omega \tag{8}$$

постоянно, независимо от номера вещества r. Если a_{r_0} есть a_r на наименее активных, основных центрах, то ω — степень ненасыщенности. Из теории вытекает, что здесь ΔF адсорбции аддитивно слагается из ΔF на основном уровне (эта величина зависит от химической природы) и из ΔF (ω), зависящей только от генезиса катализатора. Из лэнгмюровского закона адсорбции на каждом сорте активных центров теория выводит логарифмическую изотерму адсорбции смесей, прежде неизвестную. Теория показывает, что выражение для адсорбции $\Gamma = sp_1/\Sigma z_r p_r$ при насыщении не зависит от вида изотермы адсорбции, если только сохраняется закон вытеснения.

Зато величины z_r постоянны по всей квазиоднородной поверхности:

$$z_r = \frac{a_r}{a_1} = \frac{a_r\omega}{a_{10}\omega} = \frac{a_{r0}}{a_{10}} = \text{const}. \tag{9}$$

Поэтому в общем выражении для скорости реакции на неоднородной поверхности

$$\frac{dx}{dt} = \int kds = \iint \cdots \int k_0 e^{-\varepsilon/RT} \frac{a_1 p_1}{1 + \Sigma a_r p_r} \Phi(a_1, a_2, \ldots, a_r)\, da_1\, da_2 \ldots da_r \quad (10)$$

(где Φ — функция распределения), имеем, что

$$ds = \Phi(a_1, a_2, \ldots, a_r)\, da_1\, da_2 \ldots da_r = \Phi(a_1)\, da_1 = \Phi(\varepsilon)\, d\varepsilon. \quad (11)$$

Последняя часть равенства (11) справедлива оттого, что по нашему методу адсорбция измеряется именно на каталитически активных центрах. Вблизи насыщения, и когда

$$\Phi(\varepsilon) = \alpha e^{h\varepsilon}, \quad (12)$$

уравнение (10) превращается в

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \alpha \frac{p_1}{\Sigma z_r p_r} \int_{\varepsilon_{\text{мин}}}^{\varepsilon_{\text{макс}}} e^{(h - 1/RT)\varepsilon} d\varepsilon. \quad (13)$$

Этот интеграл легко берется, и мы получаем

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{k_0 \alpha}{h - 1/RT}\right) \frac{p_1}{\Sigma z_r p_r} \left[e^{(h-1/RT)\varepsilon_{\text{макс}}} - e^{(h-1/RT)\varepsilon_{\text{мин}}}\right]. \quad (14)$$

Итак, мы вывели основное уравнение (1), потому что первую скобку в уравнении (14) можно считать за постоянную, k_d, и ввиду быстрого убывания можно пренебречь второй из показательных функций, если $h > 1/RT$, и первой из них, если $h < 1/RT$. Уравнение (14) пригодно и для других случаев мономолекулярных каталитических реакций.

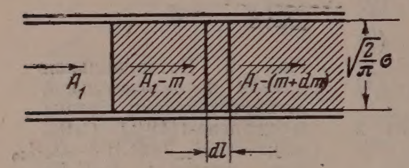


Рис. 4. Разрез через каталитическую трубку

Наши опытные данные по дегидрогенизации были получены по проточному методу в стационарных условиях. Опишем вкратце метод расчета; он был дан нами впервые [23, 24]. При выходе тока газа из элементарного отрезка трубки с катализатором d (рис. 4) изменение числа молей исходного вещества вследствие реакции dn будет $dm = k\Gamma_1 \sigma dl$, где Γ_1 — его адсорбция, k — константа скорости реакции для 1 *мл* (рыхлого) катализатора, σ — сечение трубки. Вблизи заполнения поверхности $\Gamma_1 = sp_1/\Sigma p_r$ (где s — поверхность), и потому

$$dm = ks \frac{p_1}{\Sigma p_r} \sigma dl. \quad (15$$

Но в данном сечении парциальное давление r-го вещества относитс к общему давлению P в трубке, как число N_r молей r-го вещества проходящих в 1 сек. через это сечение, относится к общему числу мо лей ΣN_r, проходящих в 1 сек. через то же сечение:

$$p_r/P = N_r/\Sigma N_r. \quad (16$$

Пусть вещество r впускается в трубку с постоянной скоростью A_r *моль/сек* Тогда вследствие реакции к данному сечению будет доходить

$$N_r = A_r - \nu_r m \quad (17$$

молей вещества r в 1 сек., где ν_r — стехиометрический коэффициен для исходного вещества $\nu_1 = -1$, для продукта дегидрогенизации $\nu_2 =$ для водорода ν_3 в разных случаях разное, для постороннего веществ $\nu_4 = 0$. Из уравнений (15)—(17) получается

$$dm/dl = \sigma ks (A_1 - m)/[\Sigma z_r (A_r + \nu_r m)] \quad (1$$

и после интегрирования в пределах от 0 до l:

$$[A_1 (z_2 + \nu_3 z_3) + A_2 z_2 + A_3 z_3 + A_4 z_4] \ln [A_1 / (A_1 - m)] - \\ - (z_2 + \nu_3 z_3 - 1) m = KV, \tag{19}$$

где константа $K = ks$ и объем катализатора $V = \sigma l$. При этом уравнение (19) обосновывает и уточняет понятие объемной скорости, которая равна A_r/V для вещества r. Вывод уравнения, соответствующего уравнению (19), когда Г — изотерма Лэнгмюра, дан в [24].

В случае проведения чистого исходного вещества $A_2 = A_3 = A_4 = 0$ и уравнение (19) приобретает вид

$$(z_2 + \nu_3 z_3) A_1 \ln [A_1/(A_1 - m_0)] - (z_2 + \nu_3 z_3 - 1) m_0 = KV. \tag{20}$$

Введя обозначения $m_0/A_1 = y$ и $A_1 = v_0$, А. В. Фрост [15] применил уравнение (20) к разным скоростям пропускания v_0, благодаря чему привел его к виду

$$v_0 \lg \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 y. \tag{21}$$

Если откладывать $v_0 \ln [1/(1-y)]$ против $v_0 y$, то получается прямая линия с постоянными:

$$\alpha = KV/(z_2 + \nu_3 z_3); \quad \beta = (z_2 + \nu_3 z_3 - 1).$$

Такие прямые действительно получены преимущественно для реакций дегидратации и крекинга А. В. Фростом [25], Д. И. Орочко [26], Г. М. Панченковым [27] (развившим дальше теорию кинетики в потоке), К. В. Топчиевой [28], М. Ф. Нагиевым [29], Т. В. Антипиной [25] и др., чем подтверждается и уравнение (20). Ввиду того что при $x \leqslant 0{,}1$

$$-\ln (1 - x) \approx x, \tag{22}$$

уравнением (21) нельзя пользоваться при малых выходах, потому что при этом всегда получается прямая с $\alpha = 0$ и $\beta = 1$.

Зато работа с небольшими выходами m_0/A_1 позволяет при постоянной скорости пропускания находить константы скорости и энергии активации. Действительно, из уравнений (20) и (22) следует, что

$$m_0 = KV. \tag{23}$$

При выходах $> 10\%$ результаты будут приближенными. Малые объемы газа нетрудно измерять достаточно точно.

Встречаются случаи, когда $z_2 = 1$, $z_3 = 0$. Тогда уравнение (20) превращается в

$$A_1 \ln [A_1/(A_1 - m_0)] = KV, \tag{24}$$

откуда

$$m_0 = A_1 KV/(A_1 + KV/2), \tag{25}$$

поскольку (до 30% превращения) применимо соотношение

$$\ln (a/b) \approx 2 (a - b)/(a + b). \tag{26}$$

В случае проведения бинарных смесей с исходным веществом ($p\%$), измеряем m при постоянной скорости пропускания и, кроме того, m_0. Тогда $A_1 + A_2 = N$, $100 A_1/N = p$, и отсюда и из уравнений (20), (22) и (23) получаем формулу для нахождений z_r [29]:

$$z_r = \frac{(m_0/m) - 1}{(100/p) - 1} \tag{27}$$

(ср. рис. 5). При больших выходах необходимо пользоваться следующим приближением или же полным уравнением (20).

Чтобы узнать, действительно ли z_r принадлежит вводимому в смесь веществу r, а не образующемуся отравляющему веществу, следует получить постоянное z_r при увеличении скоростей пропускания или уменьшении l.

Подставляя в уравнение (19) величины z, полученные указанным способом при малых m/A_1, получаем K уже для любых A_1 и m, которое должно оставаться постоянным (при данной температуре). Таким образом применение проточного метода позволяет получить обычное кинетическое уравнение при постоянном объеме:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{p_1}{p_1 + z_2 p_2 + z_3 p_3 + z_4 p_4}. \quad (28)$$

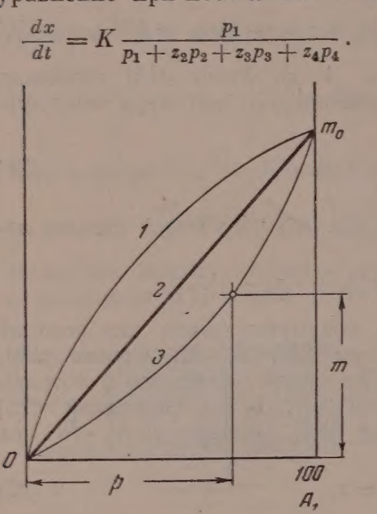


Рис. 5. Схематическая кривая вытеснения с активных центров: 1 — $z<1$; 2 — $z=1$; 3 — $z>1$

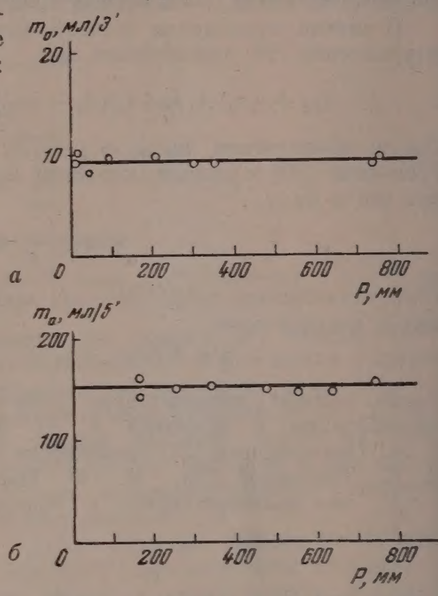


Рис. 6. Давление P и скорость дегидрогенизации m_0: *а* — метилциклогексана на Pt [31]; *б* — циклогексанола на Cu [23]

Из z и их температурной зависимости можно найти ΔF, ΔH и ΔS адсорбционного вытеснения по уравнениям (5) — (7), а из K при разных температурах — величины K_0, ε и h.

Справедливость примененных уравнений и методов расчета иллюстрируют следующие примеры. Из рис. 6 видна независимость dx/dt от P — общего давления — в очень широких пределах, что требуется уравнениями (18) и (19). Изменения m в бинарных смесях разного состава видны из рис. 7; экспериментальные точки хорошо укладываются на расчетные кривые. На рис. 8 показано, как с уменьшением l величина z_2 постепенно получает постоянное (истинное) значение. Рис. 9 изображает связь z_r с температурой: получаются прямые линии для $\lg z_r$ как функции $1/T$, что показывает, что ΔH практически не изменяется с температурой. Рис. 10 дает аррениусовские прямые, $\lg K$, как функцию $1/T$, а на рис. 11 показано, что прямая получается именно для $\lg K$, тогда как $\lg m$ как функция от $1/T$ внизу — прямая, параллельная первой, а вверху несколько загибается вниз в согласии с теорией. На рис. 12 показана логарифмическая зависимость между ε и $\lg K_0$; для групп сходных реакций получаются прямые (с небольшим разбросом точек), тангенс угла наклона которых равен $2{,}3/h$.

В табл. 1 дана сводка экспериментальных результатов, полученных в нашей лаборатории, по кинетике нормальной дегидрогенизации: углево-

дородов (гексагидроароматических углеводородов в ароматические и углеводородов с открытыми цепями—бутилена в бутадиен и этилбензола

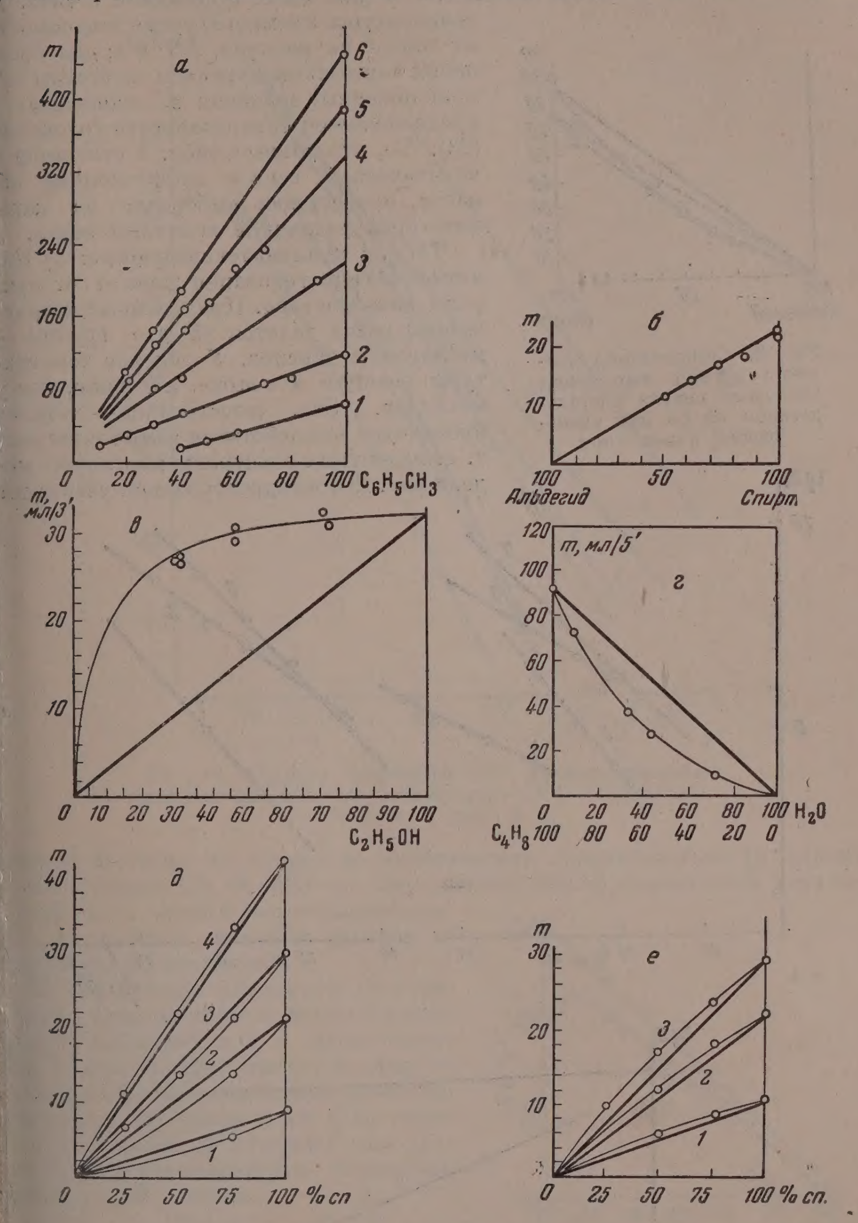


Рис. 7. Кривые вытеснения: *а* — метилциклогексана толуолом на Ni [32]; *б* — этилового спирта ацетальдегидом на Cu [33]; *в* — этилового спирта водородом на Cu [34]; *г* — бутилена водой [35]; *д* — изопропилового спирта ацетоном [44]; кривые: *1* — z = 1,90, 300°; *2* — z_2 = 1,71, 319°; *3* — z_2 = 1,19, 345°; *4* — z_2 = 0,88, 368°, и *е* — водородом на ZnO [44]; *1* — z_3 = 0,92, 304°; *2* — z_3 = 0,78, 318°; *3* — z_3 = 0,60, 342°

в стирол), аминов в кетимины, спиртов в альдегиды и, соответственно, кетоны над металлическими и окисными катализаторами. Во всех случаях

оказалось применимым уравнение (1). Ввиду обширности материала Δ
m_0, z_r, ΔF, ΔS и K приведены лишь для одной (указанной в табл.

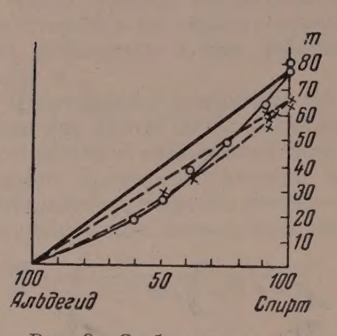


Рис. 8. Стабилизация значения z_r для вытеснения этилового спирта ацетальдегидом на Cu при уменьшении длины слоя

температуры, а температурная зависимос
их видна из величин ΔH и ε; для сра
нения напечатаны курсивом величины
приближенные значения ε,—найденные
предположении справедливости уравнен
(23). То, что данные табл. 1 относятся
кинетической, а не к диффузионной о
ласти, проверялось выборочно на кат
лизаторах различной величины зерна.

Табл. 1 показывает следующее: 1) К
нетика дегидрогенизации зависит от пр
роды катализатора. Примененные катал
заторы резко делятся на две группы
металлов и окислов. У окислов темпер
туры реакции и ε выше, а h ниже, чем
металлов. Это, естественно, — катал
происходит под действием химических си
т. е. валентных электронов; согласно м
дели рис. 19 в дегидрогенизации участву

Рис. 9. Независимость теплоты вытеснения ($-\Delta H$) от температуры; *а* — спи
на окисном катализаторе [35]: *1* — β-фенилэтиловый спирт; *2*—н-бутиловый; *3*
изоамиловый; *4* — изопропиловый *5* — этиловый; *6*—н-пропиловый; *7* — аллилов
б — *1* — изопропиловый спирт — ацетон, *2* — изопропиловый спирт — водород,
MnO[55]

омы металла, а электроны последних в окислах смещены к атомам кислорода, находящимся в слое под атомами металла (или, менее вероятно,

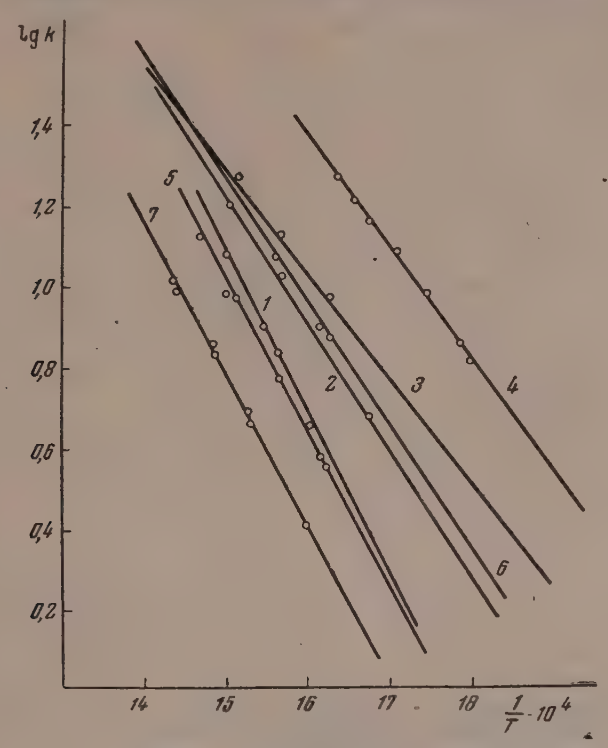


Рис. 10. Прямые Аррениуса для дегидрогенизации спиртов на окисном катализаторе [35]. Нумерация соответствует рис. 9, *а*

дом). Поэтому же влияет на кинетические характеристики и способ иготовления (№ 68—83)—от него зависит рельеф поверхности катализатора, т. е. число и расположение атов, соседних с активным центром и ияющим на последний.

2) Не меньшее влияние на z и ε оказывает природа атомов, которые реагиют в молекуле; z и ε различаются я углеводородов, аминов и спиртов ад одинаковыми или близкими катализаторами). Это согласуется с мультиплетной теорией, по которой в этих трех еакциях с катализатором соприкасатся группы атомов:

$$\begin{matrix} C - C \\ | \quad\ \ | \\ H \quad H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C - N \\ | \quad\ \ | \\ H \quad H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C - O, \\ | \quad\ \ | \\ H \quad H \end{matrix} \qquad \text{(IV)}$$

которых две вертикальные связи переходят в две горизонтальные. С мультиплетной теорией согласуется и аблюденная зависимость от природы

Рис. 11. Сравнение зависимости lg K (кривая *1*) и lg m_0 (кривая *2*) от $1/T$ для дегидрогенизации спирта на Cu [33]

атализатора, поскольку в активный мультиплетный комплекс входят атомы катализатора.

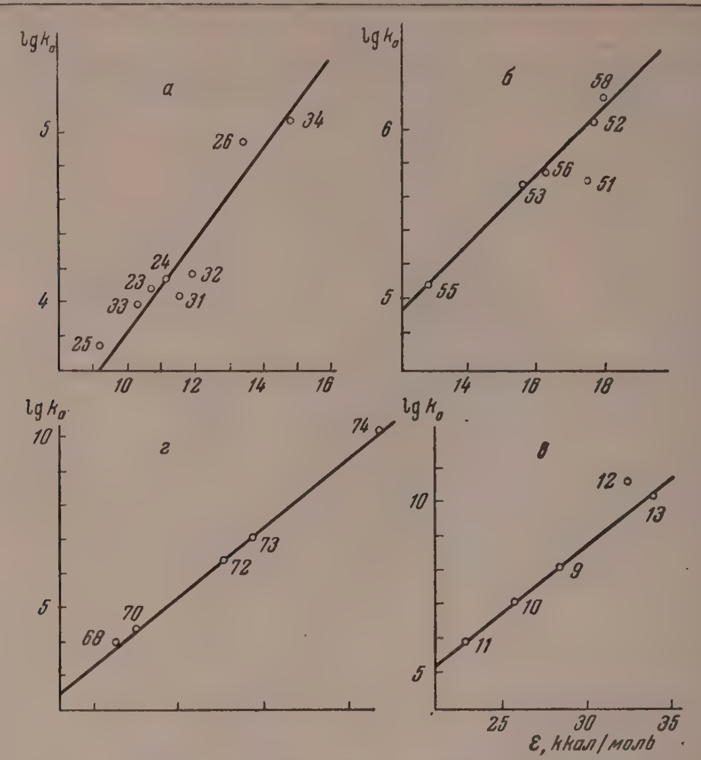


Рис. 12. Прямые, подтверждающие θ-правило. Нумерация соответствует табл. 1; *а* — амины на Ni и Pd [41,43]; *б* — спирты на окисном катализаторе [35]; *в*—циклические углеводороды на Cr_2O_3 [39, 40]; *г* — изопропиловый спирт на ZnO разных способов приготовления [14]

Cu $\varepsilon = 12800$ | Cu 12200

Pd $\varepsilon = 9980$ | Pd 9600 | Pd 9700 | Pd 11400

Cr_2O_3 $\varepsilon = 28500$ | Cr_2O_3 26600 | Cr_2O_3 24800 кал./моль

Рис. 13. Схема ориентации молекул при каталитической дегидрогенизации

Относительные адсорбционные коэффициенты z_r, свободные энергии ΔF, теплоты ΔH и энтропии ΔS адсорбционного вытеснения, константы скорости реакции K, энергии активации ε, параметры h и a при каталитической дегидрогенизации. ΔF, ΔH и ε в *кал/моль*, ΔS в э. е., A_0, скорость пропускания и m_0, скорость реакции, — в миллилитрах паров вещества A_1 в минуту K — в *мл/(мл·мин)*.

Все объемы НТД. Оригинальные данные переведены в одинаковые единицы

№	Исходное вещество	2-й компонент, формула	t, °C	z_r	ΔF	ΔH	ΔS	A_1	m_0	KV	K	lg K_0	ε	$h\cdot10^4$	$a\cdot10^{-8}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
			Ni — Al_2O_3; $V = 72$ *мл* (А. А. Баландин и А. М. Рубинштейн [45])												
1	Циклогексан	C_6H_6	236	1	0	0	0	28,8	5,6	6,08	0,0852	5,64	15 600 *13 500*		2,8
			Ni — Al_2O_3; $V = 100$ *мл* (А. А. Баландин и Н. И. Шуйкин [32])												
2	Метилциклогексан	$CH_3C_6H_5$	245	1	0	0	0	34,9	12,6	15,3	0,153	5,78	15 600 *12 300*		2,7
			Ni — Al_2O_3; $V = 60$ *мл* (А. А. Баландин и Ю. К. Юрьев [46])												
3	1,3-Диметилциклогексан	$(CH_3)_2C_6H_4$	245	1	0	0	0	31,2	7,00	7,87	0,131	5,72	15 600 *14 700*		2,7
			То же, что и № 1—3												
4—6	То же, что и № 1—3	H_2	200—300	0	—∞	—26000[a]	—	—	—	—	—	—			
			Pt — асбест; $V = 2$ *мл* (Н. Д. Зелинский и А. А. Баландин [48], А. А. Толстопятова, Л. А. Хейфец и В. В. Патрикеев [31])												
7	Метилциклогексан	$CH_3C_6H_5$	230	1	0	0	0	25,6	0,76	0,77	0,385	7,44	18 200		2,5
8	» »	H_2	230	0	—	—	—								
			Cr_2O_3 — асбест; $V = 16$ *мл* (А. А. Баландин и Г. В. Исагулянц [39, 40]). $B = -2,68$												
9[б]	Циклогексан	C_6H_6	415 472	0,84 0,85	240	0	0,35	21,2	2,2 5,6	2,49 6,83	0,108	8,03	28 400 *25 900*	8,51	3,5
10	Метилциклогексан	$CH_3C_6H_5$	446	0,96	55	0	0,08	22,3	2,7	2,96	0,081	7,08	25 800 *23 700*	8,70	3,6
11	1,3-Диметилциклогексан	1,3-$(CH_3)_2C_6H_4$	442	0,92	115	0	0,17	20,3	2,0	2,13	0,075	5,92	22 900 *22 200*	8,64	3,9
12	Тетралин	$C_{10}H_8$	425	0,35	1140	0	2,08	20,7	10,0	12,0	0,610	10,5	52 300 *29 700*	8,97	3,1
13	2-Метил 5,6,7,8-тетрагидронафталин	$CH_3C_{10}H_7$	448	0,33	1520	0	2,20	20,7	9,4	11,1	0,250	10,1	33 900 *30 400*	8,65	3,4

Таблица 1 *(продолжение)*

№	Исходное вещество	2-й компонент, формула	t, °C	z_r	ΔF	ΔH	ΔS	A_1	m_0	KV	K	$\lg K_e$	ε	$h \cdot 10^4$	$a \cdot 10^{-3}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
14	Циклогексан	H_2	466	0,073	3580	0	—5,17	21,2							
15	Метилциклогексан	H_2	461	0,067	3720	0	—5,37	22,3							
16	1,3-Диметилциклогексан	H_2	517	0,058	3900	0	—5,65	20,3							
17	Тетралин	H_2	405	0,092	3260	0	—4,73	20,7							
18	2-Метил-5,6,7,8-тетрагидронафталин	H_2	425	0,100	3160	0	—4,57	20,7							
	Хромовый катализатор, $V = 2$ *мл* (А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова [30, 20])														
19	Бутилен-1	$CH_2=CH-CH=CH_2$	560	9,5	—8570			400	30	42	21		27 000		
20	»	H_2	560	0,82	750			400	30						
21	»	H_2O	560	3,1	—4300	15850	15,3	402							
	Медно-хромовый катализатор, $V = 22$ *мл* (А. А. Баландин и А. А. Толстопятова [49])														
22	Этилбензол	CO_2	650	0				37	18						
	$Ni - Al_2O_3$; $V = 3$ *мл* (А. А. Баландин и Н. А. Васюнина [41—43]). $B = 0{,}96$														
23	2-Аминогептан	$CH_3(CH_2)_4C(CH_3)=NH$	300	1[в]	0	0	0	29,8	8,30	9,64	3,21	4,09	9 370	12,4	2,3
24	2-Метил-4-аминопентан	$(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)=NH$	300	1	0	0	0	37,7	8,20	9,20	3,07	4,14	9 550	12,2	2,3
25	2,4-Диметил-3-аминопентан	$[(CH_3)_2CH]_2C=NH$	302	1	0	0	0	30,7	6,45	7,21	2,74	3,74	8 680	12,5	2,3
26	1-Диэтиламино-4-аминопентан	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_3C(CH_3)=NH$	298	1	0	0	0	23,8	12,44	17,43	5,81	4,87	10 730	12,5	2,2
27—30	То же, что и № 23—26	H_2	270—330	0	0			~30	—	—	—				
	Pd — асбест; $V = 3$ *мл* (А. А. Баландин и Н. А. Васюнина [41—43])														
31	2-Аминогептан	$CH_3(CH_2)_4C(CH_3)=NH$	300	1	0	0	0	29,8	5,60	6,18	2,06	4,03	9 720	11,8	2,4
32	2-Метил-4-аминопентан	$(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)=NH$	300	1	0	0	0	37,7	6,40	7,00	2,33	4,16	9 920	11,9	2,5
33	2,4-Диметил-3-аминопентан	$[(CH_3)_2CH]_2C=NH$	292	1	0	0	0	30,7	6,10	6,78	2,26	3,89	9 140	12,2	2,3
34	1-Диметиламино-4-ами-	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_3C(CH_3)=NH$	303	1	0	0	0	23,8	11,63	15,87	5,29	5,06	11 400	12,1	2,3
35—39	То же, что и № 31—34	[illegible]													

№	Исходное вещество	2-й компонент, формула	t, °C	z_r	ΔF	ΔH	ΔS	A_1	m_0	KV	K	lgK₀	ε	$h \cdot 10^4$	$a \cdot 10^{-8}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
		Cu; $V = 2$ *мл* (А. Х. Борк и А. А. Баландин [33, 52], А. Х. Борк [59])													
40	Этиловый спирт [33]	$CH_3CH=O$	261	1	0	0	0	73,4	4,4	4,4	2,2	5,59	12 800		2,3
41	» » [34]	H_2	257	0	—∞	0		83,7	10,8 (v=5)	11,5	2,5				
42	» » [50]	H_2O	257	0,40	970	0	—1,83	84,3	5,1						
43	» » [51]	$CH_3CH_2CH=O$	257	1	0	0	0	85	—	—	—				
44	Ацетальдегид [51]	$CH_3CH_2CH=O$	250	1	0	0	0	—	—	—	—				
45	н-Пропиловый спирт [52]	$CH_3CH_2CH=O$	252	1	0	0	0	88,0	2,8	2,9	0,97	5,09	12 200		2,4
46	» » [51]	H_2O	257	0,40	970	0	—1,83	84,7	3,1						
47	Изопропиловый спирт [51]	H_2O	257	0,40	970	0	—1,83	84,7	6,0						
		Cu; $V = 44$ *мл* (А. А. Баландин, М. Н. Марушкин и Б. А. Иконников [53], ср. [54])													
48	Изопропиловый спирт	$(CH_3)_2C=O$	250	1	0		43	43,3	5,1	5,8	0,13	5,94	16 350 *14 000*		(2,7)
49	Циклогексанол	$C_6H_{10}=O$	250	1	0			43,3	4,9	5,2	0,12	5,91	16 350 *14 000*		(2,8)
		Ni — кварц (0,58% Ni); $V = 7$ *мл* (А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский [36])													
50	Бутанол-2	$CH_3COCH_2CH_3$	389	0,76	360	28330	44,2	14,7	3,8	4,40	0,63	3,07	9 900		(3,2)
51	»	H_2	385	0,15	2480	—36030	—58,5	14,7	3,7	4,20	0,60				
		Окисный катализатор; $V = 11$ *мл* (О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова [35]). $B = 2,37$													
52	Этиловый спирт	$CH_3CH=O$	342	2,3	1020	—22000	—31,9	76,8	7,7	8,4[г]	0,76	6,04	17 700 *17 600*	4,78	2,9
53	н-Пропиловый спирт	$CH_3CH_2CH=O$	342	3,6	—1163	—11200	—12,5	60,3	19,2	19,3	1,76	5,68	15 600 *13 700*	4,87	2,8
54	Аллиловый спирт	$CH_2=CHCH=O$	352	4,55	—1876	—11000	—19,3	66,0	4,7	4,6	0,41	5,70	17 500 *17 100*	(3,06)	3,1
55	Изопропиловый спирт	$(CH_3)_2C=O$	329	0,95	126	—16400	—18,2	65,0	32,8	48,1	4,36	5,09	12 800 *12 100*	4,88	2,5

Таблица 1 *(продолжение)*

№	Исходное вещество	2-й компонент, формула	t, °C	z_r	ΔF	ΔH	ΔS	A_1	m_0	KV	K	$\lg K_0$	ε	$h \cdot 10^4$	$a \cdot 10^{-3}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
56	н-Бутиловый спирт	$CH_3CH_2CH_2CH=O$	341	3,5	—1530	—11300	—12,7	51,4	10,4	13,3	1,22	5,75	16 300 / *15 000*	4,77	2,8
57	Изоамиловый »	$(CH_3)_2CH_2CH_2CH=O$	342	6,1	—2195	— 5100	—20,3	43,6	10,8	14,6	1,33	5,61	12 900 / *13 500*	(5,77)	(2,3)
58	β-Фенилэтиловый спирт	$C_6H_5CH_2CH=O$	349	1,2	— 224	—27500	—43,9	52,7	9,1	9,4	0,85	6,19	18 000 / *17 600*	4,87	2,9
59—65	То же, что и № 52—58	H_2		0	— ∞	—	—								
	MnO; $V = 15$ *мл* (А. А. Толстопятова, А. А. Баландин и Э. М. Дмитриев [55])														
66	Изопропиловый спирт	$(CH_3)_2C=O$	344,5	0,94	70	1650	2,6	44,0	6,0	8,1	0,54	8,13	23 650		2,0
67		H_2	344,5	0,26	1650	19400	28,8	44,0	6,0						
	ZnO; $V = 1$ *мл* (А. Е. Агрономов [44]). $B = -0,59$														
68	Изопропиловый спирт	$(CH_3)_2CO$ 3[д]	340	1,19[е]	— 215	— 8500	—13,4	30,4	10,2	14,6	0,98[ж]	4,06[з]	11 400	0,36	2,8
69	» »	$(CH_3)_2CO$ 4	342	Значения, близкие к № 68				30,4	8,3	10,9	—	—	*12 280*	—	
70	» »	$(CH_3)_2CO$ 5	345	То же				30,4	7,9	10,3	0,79	4,34	12 500	9,08	2,9
71	» »	$(CH_3)_2CO$ 2	348	» »				30,4	9,5	13,1	—	—	15 000		
72	» »	$(CH_3)_2CO$ 1	344	» »				30,4	8,6	12,3	1,33	6,35	17 600	9,07	2,8
73	» »	$(CH_3)_2CO$ 6	346	» »				30,4	9,5	11,4	1,51	7,03	19 400	9,04	2,8
74	» »	$(CH_3)_2CO$ 7	341	» »				30,4	3,0	3,1	11,0	10,20	26 800	9,24	2,6
75	» »	H_2 4	342	0,60	624	— 8100	—14,2	—	—						
76—83	» »	H_2 1—3, 5—7	—	Значения, близкие к № 75				—	—	—	—	—	—		

Примечание. [а] Из гидрогенизации [47]. [б] В № 9—18 m_0 и KV даны для температур столбца 3, близких к температуре определения z_r. Величины K, ΔF и ΔS даны для сравнения при одной температуре 419° С (интерполир.). [в] В № 23—39 z — из применимости уравнения (29). [г] В № 52—65 $K = K_{345°}$. [д] Столбец содержит номера катализаторов ZnO, различающихся способом приготовления. [е] Константы z найдены по следующему приближению. [ж] Для № 68—83 в столбце 11 даны K/s, где s измерялись адсорбцией по БЭТ и менялись от 0,3 до 15 $м^2$. [з] Для № 68—83, столбец 12 содержит $\lg(K_0/s)$. Величины $\lg K_0$ и h находились из ε и K согласно:

$$\lg K_0 = \lg K + \varepsilon / 4{,}57\, T, \qquad (29)$$

$$h = 2{,}3\,(\lg K_0 - B)/\varepsilon, \qquad (30)$$

3) Заметно меньше влияют на z и ε заместители при указанных группах. ᴵто свидетельствует об ориентации молекул именно реагирующими ато- ᴵами к катализатору в согласии с теорией (рис. 13). В случае металлов лияние заместителей особенно мало. У углеводородов (№ 1—3), аминов № 23—39) и спиртов $z_2=1$ и $z_3=0$. Из перекрестного сравнения данных № 40—47 видно, что на Cu не только z_2, но и a_2 практически одинаковы этилового, н-пропилового, изопропилового спиртов, уксусного и про- ионового альдегидов, а также ацетона. Это было объяснено автором 56] при помощи модели рис. 19; посредством статистико-механического асчета было получено, что адсорбционный коэффициент

$$a = \frac{\prod\limits_{3}\left[2\pi kT\,\frac{(\rho I)^{1/2}}{\theta^{1/2}}\Big/h\right]\prod\limits_{3}\left(2\pi kT\,\frac{m^{1/2}}{\varkappa^{1/2}}\Big/h\right)f_{ia}^{3n-6}}{\left[(2\pi mkT)^{3/2}/h^3\right]\prod\limits_{3}\left[(8\pi IkT)^{1/2}/h\right]f_i^{3n-6}}\,e^{-\frac{\Delta H/N}{kT}}, \qquad (31)$$

де в числителе находится статистическая сумма адсорбированной моле- улы, а в знаменателе—статистическая сумма молекулы в газе. Поскольку окращаются как массы m, так и моменты инерции I, а ΔH очень близки остальные величины постоянны, то a остается постоянным для всех ука- анных молекул.

Энергия активации ε для циклических углеводородов над Ni на Al_2O_3 рактически не зависит от числа метильных боковых групп (№ 1—3). ᴵля аминов на Ni и на Pd (№ 23—39) ε тоже довольно постоянно.

Пальмер и Констебл [8], изучая кинетику дегидрогенизации этилово- о, н-пропилового, н-бутилового и н-амилового спиртов на Cu другого пособа приготовления, нашли нулевой порядок реакции и не измеряли [вероятно, потому, что работали в условиях, когда применимо уравне- ие (23)]; они нашли для этих спиртов постоянное $\varepsilon=22\,000$ *кал/моль*, го объяснили одинаковой ориентацией группы OH. В наших опытах ε ля C_2H_5OH и C_3H_7OH тоже близки между собой, но все же имеется раз- ица в 600 *кал/моль*, что лежит вне погрешности измерений. Близость ско- остей реакции спиртов на Cu была объяснена автором [56] с точки зре- ия теории абсолютных скоростей реакций и мультиплетной модели, что ожет служить примером совместного применения теории абсолютных ско- остей реакций и моделей мультиплетной теории.

В случае окислов обычно уже $z_3\neq0$; для MnO и изопропилового спирта возрастает от 0,10 при 316° до 0,36 при 366°. Влияние заместителей на сказывается сильнее, чем над металлами. Так, над Cr_2O_3 z_2 имеет тен- енцию повышаться с введением метильных групп в циклогексан (№ 9—); z_2 падает в три раза, когда кольцо циклогексана конденсируется с ензольным кольцом в тетралиновое кольцо. Образование сопряженной истемы бутадиена (№ 19) повышает z_2.

Особенно подробно было недавно исследовано влияние строения на егидрогенизацию спиртов над окисным катализатором [35]. Из табл. 1 идно, что строение сильно влияет на z_2. Образование сопряженной связи акролеине снова повышает z_2 (№ 54); с повышением длины открытой цепи возрастает (C_2H_5OH $z_2=2{,}3$; C_3H_7OH $z_2=3{,}4$; C_4H_9OH $z_2=3{,}5$; $C_5H_{11}OH$ $z_2=5{,}8$; № 52,53,56,57); у вторичного, изопропилового спир- z_2 меньше $z_2=0{,}2$ (№ 55).

Энергия активации ε тоже изменяется здесь закономерно, уменьшается 4900 *ккал* при замещении в этиловом спирте CH_3-группой водорода α-положении и на 2100 *кал* — в β-положении; замещение C_2H_5-группой β-положении уменьшает ε на 1200 *кал*. Наоборот, замещение фенильным метиленовым радикалами несколько повышает ε. Эти закономерности ри дегидрогенизации напоминают закономерности Дозе [57] и А. Х. ᴵорка и А. А. Толстопятовой [58, 59] при дегидратации спиртов (на бок-

сите и на Al_2O_3). Особое положение дегидрогенизации спиртов на окислах возможно, объясняется промежуточным образованием водородной связи

4) Опыт показывает, что при дегидрогенизации ΔH вытеснения практически не зависит от температуры в пределах полусотни градусов (рис. 9). Величина ΔS почти не меняется с температурой. ΔH и ΔS адсорбционного вытеснения имеют порядок величины, близкий к химическим реакциям. Большая величина ΔH говорит о возможности того, что адсорбция, требуемая для осуществления катализа, происходит вследствие образования одноэлектронной связи. Когда накопится опытный материал, интересно будет к энтропии адсорбционного вытеснения применить статистико-механическое рассмотрение как подход к построению модели адсорбции при катализе. Как и в случае некоторых химических реакций [60], наблюдается параллелизм между ΔH и ΔS адсорбционного вытеснения (рис. 14).

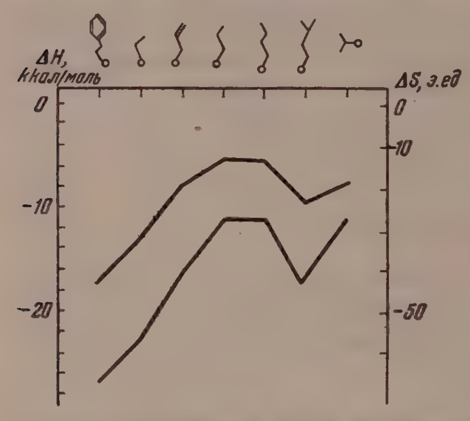


Рис. 14. Параллелизм между энтропией и теплотой вытеснения [35]

5) Если работать при малых выходах, то ε и ε′ не должны различаться между собой (уравнение [23]). На практике иногда приходится брать несколько бо̀льшие выходы. Как показывает табл. 1, разница между ε и ε′ при этом не превышает нескольких *кг-кал*; если иметь это в виду, бывает возможным пользоваться ε′. Величины h остаются достаточно постоянными в группах близких реакций (табл. 1), что подтверждает θ-правило. Существование θ-правила особенно ясно из рис. 12, *б*, где все опыты были проведены на одном и том же образце катализатора постоянной активности. Поэтому здесь общая поверхность была строго постоянна. Точки хорошо ложатся на прямую, за исключением аллилового спирта, что неудивительно вследствие особой структуры получающегося акролеина и изоамилового спирта. На рис. 12,*г* показано, что получается прямая, если взять ε и $\lg (K_0/s)$, где s — поверхность катализатора ZnO, изменяющаяся от 0,3 до 15 *м*².

Очень характерно, что при дегидрогенизации часто $h > 1/RT$. Согласно уравнению (14) это значит, что дегидрогенизация осуществляется главным образом не малым числом центров высокой активности, а, наоборот, центрами наинизшей активности, число которых, однако, особенно велико.

Приближенно опытные данные подчиняются также соотношению

$$\frac{\varepsilon}{\lg K_0} = a, \qquad (32)$$

совпадающему с уравнением (30) при $B=0$ и $a=2{,}3/h$ и охватывающему больший материал, чем последнее. Из табл. 1 видно, что a, найденное по уравнению (32) из истинных ε и $\lg K_0$, держится довольно постоянным для разных классов реакций; средние a для них приведены в табл. 2. Отступающих значений немного; в табл. 1 они взяты в скобки. Согласно табл. 2 значения a выше для углеводородов, чем для спиртов, и выше для окислов, чем для металлов. Табл. 2 уточняет значения параметра a, найденные

Таблица 2

Средние величины a для реакций дегидрогенизации

Вещества и катализаторы	$a \cdot 10$[illegible]
Спирты и амины на металлах	2,[illegible]
Углеводороды на металлах	2,[illegible]
Спирты на окислах	2,[illegible]
Углеводороды на окислах	3,[illegible]

режде из выходов в процентах приблизительно равными 2 на металлах 3 на окислах [3в, 10].

6) Кинетические характеристики z, ΔF, ΔH, ΔS, K и ε подтверждают азличие в механизмах дегидрогенизации шестичленных циклов над Ni а Al_2O_3 и над Cr_2O_3 (табл. 1, № 1—6 и 9—18).

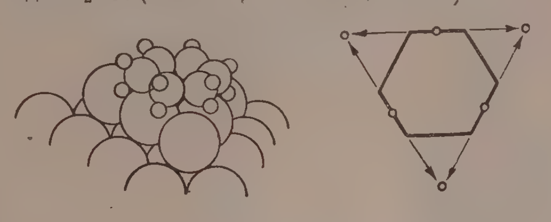


Рис. 15. Секстетная модель дегидрогенизации циклогексана [1]

Перечислим свидетельства опыта в пользу того, что выступы — актив- ые центры—заканчиваются кристаллическими площадками. Сюда от- осится секстетный механизм [1, 3в, 61] дегидрогенизации цикло- ксановых колец на грани (111) , Pt и т. д. (рис. 15). Этот еханизм подтверждают Лонг, резер и Отт [62], Эмметт и Скау 63], Бик [64], Трепнел [65], Ри- экер и Унгер [66] и др. От секстет- ого отличается дублетный меха- изм дегидрогенизации циклогек- ана на Cr_2O_3 и других окислах, где льцо повернуто ребром к поверх- ости [67] (рис. 16). По этому воп- осу можно отослать к недавнему дробному обзору Трепнела [65] структурной части мультиплет- ой теории. Правда, в этот обзор едует внести некоторые поправки — после правильного описания сек- етной модели Трепнел пробует дать усовершенствованный ее вариант, которым, однако, нельзя согласиться, так как в последнем водороды позволяют циклогексану наложиться на решетку; кроме того, в об- ре не учитывается энергетическая сторона мультиплетной теории м. [65а]). Секстетный механизм подтверждается также следующими выми фактами.

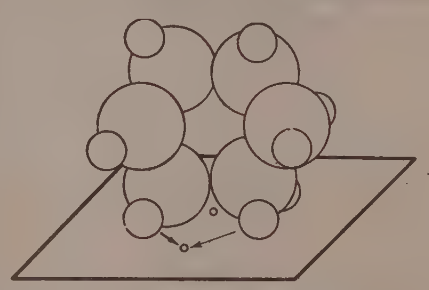


Рис. 16. Дублетная модель дегидрогенизации циклогексана [67]

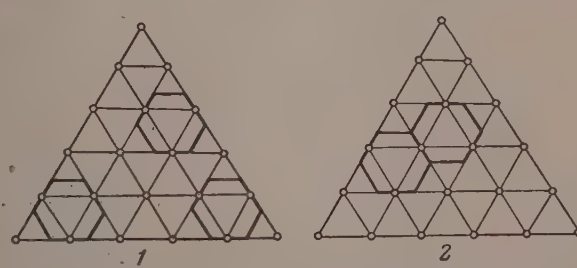


Рис. 17. Схема плоскостного расположения. *1* — циклогексана и *2* — декалина на грани (111) Pt [71]

А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин и Х. М. Миначев [68] нашли, что мере диспергирования Pt на угле ее активность для дегидрогенизации клогексана изменяется параллельно интенсивности рентгеновских от- жений от грани (111), а не от других граней.

Захтлер, Доргело и ван-дер-Кнаап [69] в тщательном электронографи-ческом и электронно-микроскопическом исследовании установили, что при гидрировании (а следовательно, и при дегидрировании) активны грани Ni (111) [и, может быть, (100)], но не (110), как раньше нашел Бик [70].

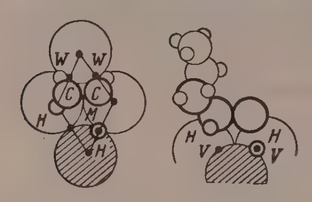


Рис. 18. Модель дегидрогенизации н-бутилового спирта [3]. Модель имеет общее значение для гидрогенизации двойных связей и для дегидрогенизации углеводородов, аминов и спиртов.

Автор и Г. В. Исагулянц [71] исследовали дегидрогенизацию циклогексана и декалина

над Ni (на Al_2O_3) и над Cr_2O_3. Над Ni за одинаковое время дегидрируется приблизительно в два раза больше молекул циклогексана, чем декалина, и это объясняется тем, что если молекулы располагаются плоско, то на одинаковой поверхности катализатора может уместиться больш молекул циклогексана, чем декалина (рис. 17). Наоборот, на Cr_2O_3 и цикло гексан и декалин дегидрируются приблизительно с одинаковыми скоростями,—на катализаторе молекулы располагаются ребром, стороной AB, деги дрогенизация которой является наиболее медленной стадией, определяюще суммарную скорость реакции. Энергии активации дегидрогенизации цикло гексана и декалина на одном и том же катализаторе оказываются одина ковыми и составляют 12 500 на Ni и 26 000 *кал/моль* на Cr_2O_3. Это свиде тельствует об одинаковой ориентации молекул этих углеводородов н каждом из катализаторов.

Интересные работы Ридила [72], Туигга [73] и Херрингтона [74 в которых скорость гидрогенизации на Ni рассматривается как функци поперечного сечения гидрируемых молекул при сплошном заполнени поверхности последними, тоже говорят о том, что катализ происходи на плоскостях.

Недавно автором была предложена [3,61] модель каталитической дегидр генизации открытых цепей по дублетному типу (рис. 18). Здесь активн 4 атома катализатора, в ложбинах между которыми помещаются 4 реагиру щих атома; промежуточный комплекс представляет собой нечто в ро поверхностного сплава. Реагирующие атомы не одновременно попадак в ложбины, а процесс протекает по стадиям; так, для дегидрогенизац спирта имеем: 1) $RHCHOH+V_2W_2=RHCHOV+HW+VW$; 2) $RHCHOV$ $+VW=RHCVOV+HW$; 3) $RHCVOV+2HW=RHCO+H_2+V_2W_2$. На более медленной является стадия разрыва связи C—H в спирте; эта ст дия имеет наивысший потенциальный барьер. Более сильная адсорбция глубоких ямах *M* (рис. 18) ведет к отравлению. Один из атомов активно центра (на рис. 18 заштрихован) отличается своей природой или окруж нием. Поэтому следует различать типы ложбин V и W. Места V слаб адсорбируют, чем W, и потому при дегидрогенизации, когда температу высока, уже являются практически свободными. Модель рис. 18 объед няет очень большой опытный материал по гидрогенизации, в том чис дает механизм последовательного гидрирования бензола без отры от активного центра. Этот материал рассмотрен в [75]. Здесь модель р 18 упоминается потому, что она тоже требует наличия плоской груп из 4 атомов катализатора в активном центре. На ее основании постр рис. 1.

Интересные факты наблюдали автор и Г. М. Марукян при дегидро низации жирноароматических углеводородов над $Cu—Cr_2O_3$ [7, 76, 7 Алкилбензолы с одним, двумя и тремя одинаковыми алкильными замес-

телями (не короче C_2H_5) обладают почти одинаковыми скоростями превращения исходных молекул, одинаковыми ε, а, следовательно, по уравнению (1) и одинаковыми z. Так, превращения этилбензола в стирол, о-, м- и п- диэтилбензолов в о-,м- и п-дивинилбензолы и 1,3,5-триэтилбензола в 1, 3,5-тривинилбензол происходят с близкими выходами (от 90 до 100; за 100 принят выход стирола из этилбензола при 625°, объемной скорости 450 *л(ж)/л/час* и разбавлении CO_2 1 : 2). Аналогичное наблюдалось для реакций кумол — α-метилстирол (141), п-диизопропилбензол -п- диизопропилбензол- (132); *втор*-бутилбензол — *втор*-бутенилбензол (178), п-*втор*-бутилбензол — п-ди-*втор*-бутенилбензол (169). В начале реакции выход у соединения с меньшим числом заместителей немного выше, чем у соединений с бо́льшим их числом, но затем выходы становятся одинаковыми. Новые опыты показали, что указанные соотношения имеют место и вдали от равновесия. С данным катализатором промежуточных форм не наблюдается; так, при дегидрогенизации п-диэтилбензола не найдено п-винилэтилбензола.

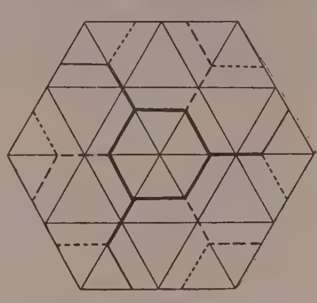


Рис. 19. Наложение молекул алкилбензолов на грань (111) Cu. Сплошной линией изображена молекула 1, 3, 5- триэтилбензола

Мультиплетная модель рис. 19, изображенная в масштабе в соответствии с рис. 18, объясняет эти закономерности. Молекула налагается плоско на грань (111) меди, в которой некоторые узлы, может быть, замещены хромом. Бензольное кольцо (по сравнению с рис. 15) оказывается в нереагирующем положении, реагирующие этильные группы располагаются, как на рис. 18. Более длинные цепи, согласно стереохимии, уже не соприкасаются с катализатором своими γ-, δ-, ε- и т. д. атомами С. Пунктиром обозначен другой возможный поворот этильной группы. Прерывистые линии показывают, что в случае большего числа заместителей последние тоже находят свое место на поверхности решетки.

Одинаковую скорость дегидрогенизации бензолов с одним, двумя или тремя одинаковыми заместителями без появления промежуточных форм, модель объясняет тем, что дегидрогенизация идет во всех боковых цепях одновременно (т. е. без отрыва молекулы от катализатора до конца дегидрогенизации) при непременном условии, чтобы углеводороды помещались раздельно на поверхности. Это условие выполняется, если активные центры являются островками, на которых может поместиться только по одной молекуле адсорбированных углеводородов. То, что для активного центра рис. 19 сохраняется правило вытеснения, несмотря на его большой поперечник, 10 атомных радиусов Cu, т. е. 12,7Å—не столь удивительно, поскольку при столкновении молекула взаимодействует с поверхностью своим ван-дер-ваальсовым поперечником, который даже для бензола равен 5,2 Å, а для алкилбензолов — соответственно больше. Если при реакции сначала действуют также и более мелкие центры, на которых может поместиться только молекула моно-, но не диалкилбензола, и которые как более активные первыми и закоксовываются, то это объясняет постепенное выравнивание скоростей реакции моно-, ди- и триалкилбензолов (см. выше). Очевидно, что у данного катализатора островки-активные центры меньше, чем у Pt рис. 17, так как там на активный центр при реакции налагается несколько молекул.

Измерение z по методу бинарных смесей показало [78], что этильная группа в согласии с моделью действительно притягивается сильнее, чем стильная или чем бензольное кольцо (но слабее, чем связь $>C=C<$), так как у стирола, этилбензола, толуола и бензола адсорбционные коэффициенты убывают в названной последовательности (рис. 20).

Все описанные выше экспериментальные факты свидетельствуют о том, что каталитически активные центры дегидрогенизации, с одной стороны, выступы, а с другой — кристаллические грани; это можно объяснить только тем, что они — плоские островки с крутыми берегами. Таков результат, полученный изложенным здесь методом, который можно назвать методом кинетического молекулярного прощупывания. Тем же методом автором и А. М. Рубинштейном [79] было найдено, что активность смешанного катализатора Ni на Al_2O_3 сосредоточена на линиях раздела его твердых фаз. Действительно, на образцах разных способов приготов-

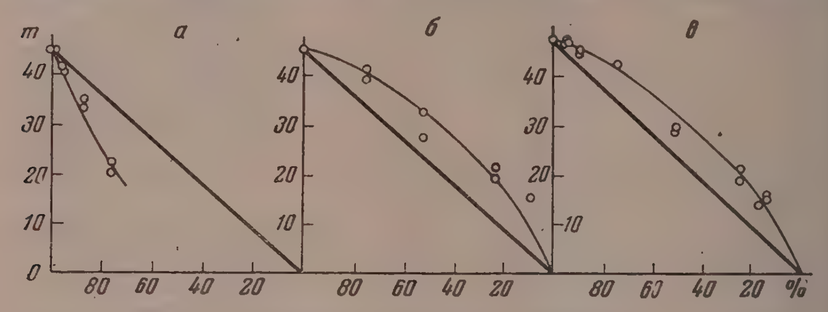


Рис. 20. Кривые адсорбционного вытеснения этилбензола: *а* — стиролом; *б* — толуолом; *в* — бензолом (650°) [78]

ления энергии активации дегидрогенизации и дегидратации изоамилового спирта оказались связанными между собой простой пропорциональностью. Но дегидрогенизация идет на Ni, а дегидратация на Al_2O_3; следовательно, катализ должен идти там, где геометрически связаны между собой Ni и Al_2O_3, т. е. на их границах раздела. Поэтому следует думать, что на смешанных катализаторах островки-активные центры примыкают к границам другой твердой фазы.

Кинетика дегидрогенизации и дегидратации может быть применена также для нахождения энергий связей реагирующих атомов с активными центрами и для определения влияния на них окружающих атомов. В активном каталитическом комплексе (рис. 21) можно различить 6 слоев [3а 8с]: I — атомы главной массы катализатора, соседние с активным центром и различающиеся природой, числом и положением; II — активный центр; III — реагирующая (индексная) группа атомов в молекуле; IV — заместители при них; V — адсорбционный слой, рассмотренный в этой статье; VI — слой молекулярной адсорбции и латеральной диффузии. Пусть имеем дублетную реакцию типа:

$$\begin{matrix} A & D \\ | & | \\ B & C \end{matrix} \rightarrow M \rightarrow \begin{matrix} A - D \\ \\ B - C \end{matrix}, \qquad (V$$

например, одну из приведенных в схеме (IV) или на рис. 18. Согласно энергетической части мультиплетной теории взаимодействие между атомами II и III слоев (которое в основном и определяет химическую реакцию) в пределе передается уравнениями для теплоты образования E' и распада E'' мультиплетного комплекса M:

$$E' = (-Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK}) + (-Q_{CD} + Q_{CK} + Q_{DK}), \qquad (3$$

$$E'' = (Q_{AD} - Q_{AK} - Q_{DK}) + (Q_{AC} - Q_{BK} - Q_{CK}), \qquad (3$$

где Q — энергия связи и K — катализатор. Реакция протекает тем легче (т. е. ее удельная скорость тем больше и температура протекания тем легче ниже), чем меньше высота потенциального барьера ($-E$); E является наименьшей из двух величин E' и E''. Итак, реакция должна идти т

легче, чем больше E. Удельная активность и избирательность катализаторов зависят от химической природы атомов A, B, C, D, K, поскольку от них зависит Q.

Но величины Q переменны. Q_{AB}, Q_{CD}, Q_{AD}, Q_{BC} (III слой), имея основой средние табличные величины, зависят от заместителей при A, B, C, D (IV слой), а Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK} (II слой), симметрично, зависят от соседних атомов катализатора (I слой), т. е. от способа приготовления, промоторов и т. д. (ср. рис. 12, *в* и 12, *г*). Введем обозначения:

$$u = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}, \tag{35}$$

$$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC} \tag{36}$$

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}, \tag{37}$$

Рис. 21. Послойная схема активного комплекса при катализе [80]

где u — теплота реакции (IV), s — сумма энергий разрывающихся и образующихся связей молекулы, q — адсорбционный потенциал. Уравнения (33) и (34) тогда дают

$$E' = u/2 - s/2 + q, \tag{38}$$

$$E'' = u/2 + s/2 - q, \tag{39}$$

что графически передается ломаной, вулканообразной линией (рис. 23). Координаты вершин этих кривых $E_0 = u/2$, $q_0 = s/2$. От вершин отходят прямые вниз под углом $\pm 45°$ к оси абсцисс. Каждая реакция имеет свою вулканообразную кривую, и каждый катализатор (а также группа атомов A,B,C,D) — свою секущую E,— например, FG, рис. 22. Оказывается, что энергия активации

$$\varepsilon \approx -{}^3/_4 E. \tag{40}$$

Поскольку оптимальная ордината $E_0 = u/2$, это дает возможность по найденной ε судить о том, далеко ли отстоит данный катализатор от своей максимальной удельной активности. Поскольку оптимальная абсцисса $j_0 = s/2$, то, подбирая сумму s по уравнению (36), варьируя энергии связи Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK}, мы можем рассчитывать получить оптимальный катализатор для данной реакции. Сказанное может служить одной из основ при построении теории подбора катализатора [81].

Средние энергии связи с катализатором возможно найти термохимическим путем. Отсюда и из уравнения (33) автором [2,3] уже довольно давно была теоретически рассчитана последовательность легкости разрыва связей на Ni, а именно:

$$N-O > C-Cl > C-O > C-N > C-C,$$

где $>$ означает «легче». Это позволило правильно рассчитать последовательность реакций гидрогенолиза сотен сложных органических соединений, почти без исключений [2,3а]. Недавно автором и А. А. Пономаревым [82] по уравнениям (38) и (29) была рассчитана аналогичная последовательность приблизительно сотни превращений фурановых соединений над Ni. Так, теория, в согласии с опытом, легко показываст, что при гидрировании над Ni, например, 1-(α-фурил)пентен-1-она -3

$$\text{(фурил)}-CH=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_2H_5 \tag{VI}$$

последовательно образуются: 1) 1-(α-фурил)пентанон-3; 2) 1-(α-фурил)-пентанол-3; 3) 1-(α-тетрагидрофурил)пентанол-3; 4) 2-этил-1,6-диокса-(4,4) спирононан; 5) н-нонан и 6) метан. Удалось также предсказать и осу-

ществить новые реакции [14, 21, 41, 83]. Совсем недавно в нашей работ
Н. В. Никифоровой и Л. Х. Фрейдлиным [84] показано, что над N
гидрогенолиз перекисной связи происходит раньше, чем гидрогенизаци
олефиновой, а последняя раньше, чем гидрогенолиз связи С—О, в согла

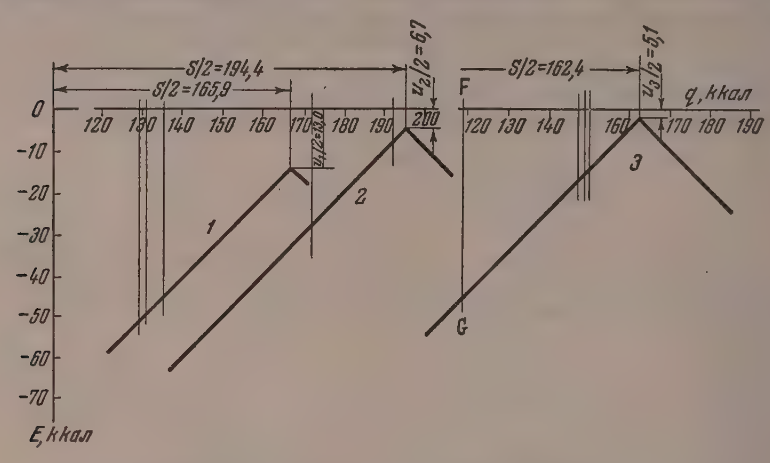


Рис. 22. Вулканообразные кривые для дегидрогенизации *1* — углеводородов; *2* — спиртов и *3* — дегидратации спиртов на Cr_2O_3 [85]

сии с теорией. Так, гидроперекись циклогексана при 30° и 1 *атм* сначал
дает циклогексенол, а затем циклогексанол

$$C_6H_9\text{—O—O—H} \xrightarrow[H_2]{} C_6H_9\text{—OH} \xrightarrow[H_2]{} C_6H_{11}\text{—OH} . \qquad \text{(VI}$$

Аналогичные результаты получены для ацетиленовых и нитроперекисей
Кроме термохимического, автором был предложен кинетический мето
измерения энергий связи с катализатором [81], обладающий тем преимуще
ством, что результаты относятся к атомам активных центров. Идея метод
состоит в следующем. Возьмем три типа дублетных реакций, наприме
дегидрогенизацию углеводорода (I), дегидрогенизацию спирта (II)
дегидратацию спирта (III). Было доказано [85] работой с мечеными ато
мами, что над определенными окислами они имеют одинаковый — атом
ный, а не ионный механизм. В них главный процесс сосредоточиваетс
в группах:

$$\underset{\mid\quad\mid}{>\text{C}-\text{C}<}\ \text{(H, H)}\ \text{I},\qquad \underset{\mid\quad\mid}{>\text{C}-\text{O}}\ \text{(H, H)}\ \text{II},\qquad \underset{\mid\quad\mid}{>\text{C}-\text{C}<}\ \text{(H, O)}\ \text{III}. \qquad \text{(VII}$$

Здесь имеются три сорта атомов, и по числу реакций можно составит
три уравнения типа (33). Из кинетических измерений, определяя ε_{I}, ε
и ε_{III} и пользуясь соотношением (40), мы можем решить эти три уравне
ния относительно Q_{HK}, Q_{CK} и Q_{OK}, так как энергии связей между ато
мами H, C, O известны. Более подробно метод обсужден в [82].

Указанный метод был применен в нашей лаборатории к ряду окисло
[85]; в частности, к ZrO_2 в работе автора, А. А. Толстопятовой
В. А. Ферапонтова [86]. В работах автора и А. А. Толстопятовой [87—8
исследовалось влияние способов приготовления Cr_2O_3 на энергию связ

катализатором. В табл. 3 приведены некоторые результаты последней боты. На рис. 22 для данного случая изображены в масштабе экспериентальные вулканообразные кривые и некоторые секущие (ср. [90]). абл. 3 показывает следующее.

Таблица 3*

Экспериментальные ε и Q (в *ккал/моль*) на Cr_2O_3

атализатор	Вещество	ε'_{I}	ε'_{II}	ε'_{III}	Q_{HK}	Q_{CK}	Q_{OK}
1	А, Д	34,5	6,4	13,1	55,0	12,4	70,0
	Б, Д	38,0	6,4	13,1	53,9	11,3	73,5
2	Б, Д	22,0	13,2	15,2	56,1	19,8	51,5
	Б, Е, Д	22,0	32,0	15,3	43,6	32,2	39,0
3	Б, Д, [91]	22,3	17,1	28,6	60,7	11,9	44,9
	Б, Е, Д	27,0	35,0	28,6	48,8	23,8	33,2
4	А, Д	25,9	9,8	15,3	56,9	16,3	57,9
	В, Д	22,2	9,8	15,3	52,2	17,6	54,0
	Г, Д	29,7	9,8	15,3	55,8	15,0	61,5
5	Б, Д	27,1	26,9	33,9	57,7	14,8	35,1

* Катализаторы: 1 — из нитрата, осаждено содой; 2 — то же, осаждено NH_3; 3 — же на асб., осаждено содой; 4 — на асб., из $Cr_4(SO_4)_3$; 4 —осаждено — NH_3; 5 — на ., получено прокаливанием $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Вещества: А — C_6H_{12}; Б — $CH_3C_6H_{11}$; В — $H_3)_2C_6H_{10}$; Г — тетралин; Д — изо-C_3H_7OH; Е — НСООН. Реакции: I — дегидрогениция углеводородов, II — дегидрогенизация спиртов, III — дегидратация спиртов.

1) Таким методом действительно можно определить энергии связи $_{Cr}$, Q_{CCr}, Q_{OCr}, и они имеют разумную величину, сравнимую, напри-р, с данными для никеля: $Q_{HNi} = 55$, $Q_{CNi} = 19$, $Q_{ONi} = 59$ *ккал* [21]. ачения для Ni получены в [21] из термохимических данных и из оцен сравнительной легкости протекания органических реакций.

Очень интересно, что описываемый кинетический метод подтвердился давно в работе С. Л. Кипермана и автора [92], в которой из известх ε простейших реакций: $p\text{-}H_2 = o\text{-}H_2$; $H_2 + D_2 = 2HD$; $CH_4 + D_2 = CH_3D + HD$ и др., определены энергии связи H, D, C, O и N с Ni. и значения оказались очень близкими к найденным другим путем 21].

Реакции (VIII) действительно задерживаются образованием М; если есто уравнения (33) взять уравнение (34) для распада М, то Q_{HCr}, Q_{OCr} $_{Cr}$ получают неправдоподобные значения [89].

2) Табл. 3 показывает, что алкильные заместители слабо, а энергия билизации (например, в группах — COOH или $>C_6H_4$) сильно влияют Q_{AK}.

3) Способ приготовления окиси хрома сильно сказывается на Q_{AK}; это жно объяснить только влиянием соседних атомов катализатора на акный центр. Особенно чувствительно Q_{OCr}, вероятно, из-за влияния атов кислорода окиси хрома [20]. При этом каталитически активной долж быть не сплошная гладкая поверхность, а отдельные небольшие ее части; противном случае изменение способа приготовления могло бы сильно менять ее величину, но не Q_{AK}.

Итак факты настоящей работы подтверждают развиваемое в ней пониние природы активных центров и механизма катализа.

ВЫВОДЫ

Структурные и энергетические соображения мультиплетной теории азываются полезными для интерпретации кинетики каталитической дедрогенизации и суждения о природе активных центров. Показана воз-

можность экспериментального определения изменений свободной энергии, теплосодержания и энтропии адсорбционных процессов на активных центрах и определения энергий связи между реагирующими атомами в молекуле и атомами активных центров катализатора.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского и
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
20.X.1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909, 1929.
2. А. А. Баландин, ЖРХО, 62, 703, 1930.
3. А. А. Баландин, а) Сб. «Вопросы хим. кинет., катализа и реакц. способн.» Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 461; б) Юбил. сб. XXX лет Великой Октябрьской социалистической революции, Изд-во АН СССР, М., 1947, т. 1, 637; в) Усп. химии, 4, 1004, 1935. г) Уч. зап. МГУ, 175, 97, 1956.
4. А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский, ДАН, 113, 585, 1957.
5. H. S. Taylor, Journ. Phys. Chem., 30, 145, 1926.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 23, 917, 1949.
7. А. А. Баландин и Г. М. Марукян, ДАН, 55, 219, 1947.
8. F. H. Constable, Proc. Roy. Soc., (A), 108, 355, 1925.
9. Г. М. Шваб, Катализ с т. зр. хим. кинет., ОНТИ, Л., 1934.
10. А. А. Баландин, Журн. физ. химии, 4, 257, 1933.
11. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднород. поверхностях, Изд-во АН СССР, М. — Л., 1948.
12. А. А. Баландин, ДАН, 93, 55, 1953.
13. Ч. Н. Хиншельвуд, Кинетика газовых реакций, ГИТТЛ, М. —Л., 19[illegible]
14. А. А. Баландин, Журн. физ. химии, 14, 1160, 1940.
15. А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3—4, 111, 1946.
16. O. A. Hougen, K. M. Watson, Ind. Eng. Chem., 35, 529, 1943.
17. С. Я. Пшежецкий, Г. Д. Любарский, Н. А. Щеглова, С. К. Мериляйнен, Журн. физ. химии, 28, 1459, 1954.
18. А. А. Баландин и С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 31, 139, 1957
19. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. П. Попов, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 157, 19[illegible]
20. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 723, 1955.
21. А. А. Баландин, ДАН, 63, 33, 1948.
22. А. А. Баландин, ДАН, 93, 55, 272, 475, 1953.
23. А. А. Баландин, Сб. Катализ, Тр. III физ. хим. конф., Л., 1930, НХТ[illegible], стр. 193.
24. А. А. Баландин, Журн. общ. химии, 12, 135, 160, 1942.
25. Т. В. Антипина и А. В. Фрост, Усп. химии, 19, 342, 1950.
26. Д. И. Орочко, Теорет. осн. ведения синт. жидк. топл., Гостоптехиздат, 1[illegible]
27. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 22, 209, 1948.
28. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, ДАН, 74, 1109, 1950.
29. М. Ф. Нагиев, Основы хим. кинет. пром. сист., Изд-во АН АзССР, Баку, 1[illegible]
30. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. [illegible] СССР, ОХН, 5, 497, 1956.
31. А. А. Толстопятова, Л. А. Хейфец и В. В. Патрикеев, Вест[illegible] Моск. ун-та, № 2, 47, 1951.
32. А. А. Баландин и Н. И. Шуйкин, Журн. физ. химии, 5, 707, 1934; Уч. [illegible] МГУ, 6, Химия, 281, 1936.
33. А. Х. Борк и А. А. Баландин, Zs. phys. Chem. (B), 33, 54, 1936.
34. А. Х. Борк, Acta phys.-chim. URSS, 9, 409, 1939.
35. О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН (принято к печати для 7 и 8 №), 1957.
36. А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский, ДАН, 98, 783, 1954.
37. А. А. Баландин и А. Х. Борк, Уч. зап. МГУ, 2, 217, 1934.
38. А. Х. Борк и А. А. Баландин, Zs. phys. Chem., 33, 54, 73, 1936.
39. А. А. Баландин и Г. В. Исагулянц, ДАН, 63, 139, 1948.
40. А. А. Баландин и Г. В. Исагулянц, ДАН, 63, 261, 1948.
41. А. А. Баландин и Н. А. Васюнина, Журн. общ. химии, 18, 398, 1[illegible]
42. А. А. Баландин и Н. А. Васюнина, ДАН, 103, 831, 1955.
43. А. А. Баландин и Н. А. Васюнина, ДАН, 105, 981, 1955.
44. А. Е. Агрономов, Вестн. Моск. ун-та, № 2, № 11, 41, 1951.
45. А. А. Баландин и А. М. Рубинштейн, Журн. физ. химии, 5, 12, 1[illegible]
46. А. А. Баландин и Ю. К. Юрьев, Журн. физ. химии, 6, 393, 1934.

47. А. А. Баландин. Журн. общ. химии, 15, 608, 1945.
48. Н. Д. Зелинский и А. А. Баландин, Изв. АН СССР, 29, 1929.
49. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Журн. общ. химии, 17, 2182, 1947.
50. А. Х. Борк и М. И. Дарыкина, Журн. физ. химии, 9, 330, 1937.
51. А. Х. Борк, Журн. физ. химии, 13, 421, 1939.
52. А. Х. Борк и А. А. Баландин, Zs. phys. Chem., 33, 435, 1936.
53. А. А. Баландин, М. Н. Марушкин и Б. А. Иконников, Уч. зап. МГУ, 2, 221, 1934.
54. А. Х. Борк, Журн. физ. химии, 8, 709, 1936.
55. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин и Э. А. Дмитриев, Изв. АН СССР, ОХН, 11, 1404, 1956.
56. А. А. Баландин, ДАН, 63, 535, 1948.
57. H. Dohse, Zs. phys. Chem., (B), 6, 351, 1930.
58. А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, Журн. физ. химии, 12, 227, 230, 236, 245, 1938.
59. А. Х. Борк, Журн. физ. химии, 14, 1288, 1940.
60. Г. Паркс и Г. Хаффман, Своб. энергии орг. соед., ОНТИ, М., 1936.
61. А. А. Баландин, ДАН, 97, 449, 1954.
62. G. H. Long, J. C. W. Frazer, F. Ott, 56, 1101, 1934.
63. P. H. Emmett, N. Skau, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1059, 1943.
64. a) O. Beeck, Rev. Mod. Phys., 17, 79, 1945;
б) O. Beeck, A. W. Richie, Disc. Farad. Soc., 8, 159, 1950.
65. а) Б. М. Трепнел, Катализ, Вопр. теор. и мет. иссл., ИИЛ, М., 1955, стр. 46;
б) B. M. W. Trapnell, Adv. in Catalysis, 3, 1, 1951.
66. G. Rienäcker, S. Unger, Zs. anorg. Chem., 274, 47, 1953.
67. А. А. Баландин и И. И. Брусов, Журн. общ. химии, 7, 18, 1937.
68. А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин и Х. М. Миначёв, ДАН, 67, 287, 1948.
69. W. M. H. Sachtler, G. Dorgelo, W. van der Knaap, Journ. chim. phys. biol., 51, 491, 1954.
70. a) O. Beeck, A. E. Smith, A. Wheeler, Proc. Roy. Soc. (A), 177, 62, 1940.
б) O. Beeck, Disc. Farad. Soc., 8, 118 (1950).
71. А. А. Баландин и Г. В. Исагулянц, ДАН, 64, 207, 1949.
72. E. K. Rideal, Chem. and. Ind. 335 (1935).
73. G. H. Twigg, E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc., 36, 533 (1940).
74. E. F. G. Herrington, Trans. Farad. Soc., 37, 361, 1941.
75. А. А. Баландин, Журн. общ. химии, 15, 608, 619, 770, 781, 1945; 16, 557, 1946.
76. А. А. Баландин и Г. М. Марукян, ДАН, 60, 127, 1947.
77. А. А. Баландин и Г. М. Марукян, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 451, 1948.
78. а) А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 18, 865, 1942;
б) А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Журн. общ. химии, 18, 865, 1948.
79. А. А. Баландин и А. М. Рубинштейн, Журн. физ. химии, 6, 576, 1935.
80. А. А. Баландин, ДАН, 97, 667, 1954.
81. А. А. Баландин, Журн. общ. химии. 16, 793, 1946.
82. А. А. Баландин и А. А. Пономарев, Журн. общ. химии, 26, 1146, 1956.
83. А. А. Баландин и Д. Н. Васкевич, Журн. общ. химии, 6. 1878, 1936.
84. А. А. Баландин, Н. В. Никифорова и Л. Х. Фрейдлин, ДАН, 112, 649, 1957.
85. А. А. Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, 4, 624, 1955.
86. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова и В. А. Ферапонтов, ДАН, 103, 611, 1955.
87. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, ДАН, 94, 49, 1954.
88. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Журн. физ. химии, 30, 1367, 1956.
89. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Журн. физ. химии, 30, 1636, 1956.
90. А. А. Баландин и А. К. Кукина, ДАН, 64, 65, 1948.
91. А. А. Толстопятова, К. А. Дулицкая и А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 10, 1256, 1956.
92. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, ДАН, 113, 335, 1957.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДВУХАТОМНЫХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ, МОЛЕКУЛЫ КОТОРЫХ НАХОДЯТСЯ В $^2\Pi$-СОСТОЯНИИ

II. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Г. А. Хачкурузов и Б. И. Броунштейн

Ранее [1] были выведены общие расчетные формулы для вычисления значений термодинамических функций двухатомных газов, молекулы которых находятся в $^2\Pi$-состояниях.

В настоящей статье приводятся более простые расчетные формулы для некоторых частных случаев и приведены конкретные примеры расчетов термодинамических функций для OH, CH и PO по формулам различной степени точности. Кроме того, в конце статьи приведена таблица функций f_{kv} и φ_{kv}, пользование которой значительно облегчает вычисления по общим расчетным формулам первого сообщения [1].

Общие формулы среднего класса точности (59) и (61) в [1] могут быть существенно упрощены в двух случаях, когда $\frac{|A|}{B} \approx 2$* и когда $\frac{|A|}{B} \gg 1$**. Рассмотрим вначале первый случай.

При выводе формул (59), (61) в [1] мы пренебрегли зависимостью $z_v \exp\left[-\frac{hc}{kT} K_v^{(r)}\right]$ и $\exp\left[-\frac{hc}{kT} K_v^{(i)}\right]$ от v. Погрешность данного приближения можно оценить, разлагая эти функции в ряды Тейлора по степеням v и отбрасывая члены, содержащие v.

Можно показать, что отбрасываемые члены по порядку величин равны значениям $1/q_0^2$ и $d_v - d_0$. Величина $d_v - d_0 \ll 1$ во всех, имеющих практическое значение случаях. Членами порядка $1/q_0^2$ также можно пренебречь без существенного нарушения точности расчета при условии $1/q_0 \ll 1$, чему эквивалентно, согласно (16) в [1], условие

$$T \gg \frac{hc}{k} B_0.$$

Отметим, что точность табличного метода Гордона и Барнес, примененного ими для расчета термодинамических функций газов, молекулы которых находятся в Σ-состоянии, та же, что и в рассматриваемом здесь случае.

На основании проведенной оценки точности расчетных формул (59) и (61) в [1] следует, что при вычислении Z_0^* и $T\frac{d\ln Z^*}{dT}$ по формулам (44) и (55) [1] допустимо отбрасывать члены порядка $1/q_0^2$.

Далее, в рассматриваемом нами случае $\frac{|A|}{B} \approx 2$, m_v, согласно (38) в [1], имеет порядок $1/q_0$. Поэтому в формулах (48) и (58) [1] для f_{kv} и φ_{kv} можно пренебречь членами, содержащими m_v в степенях выше пер-

* Случай, близкий к b случаю связи Гунда.
** Случай, близкий к a случаю связи Гунда.

вой. Пренебрегая также членами порядка $1/q_0^2$ и $d_v - d_0$ в выражениях (45) и (57) [1], получим согласно (44), (28), (55) и (63) [1]:

$$Z_0^* = 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2;$$

$$z_0 = 1 - \frac{2}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2;$$

$$\ln z_0 = -\frac{2}{3q_0} + d_0 + 2{,}5\ d_0^2;$$

$$T\frac{d\ln z_0}{dT} = \frac{2}{3q_0} + d_0 + 5d_0^2.$$

Подставляя эти выражения для $\ln z_0$ и $T\frac{d\ln z_0}{dT}$ в формулы (59), (62) и (61) [1], получим окончательно

$$\left.\begin{aligned} F_{\text{к.в}}^{(r)} &= R\Big[\ln 4 + \ln Q_{\text{кол}} + \beta_1\overline{v} + \beta_2\overline{v^2} + \ln q_0 + \frac{4}{3q_0} - \\ &\quad - \frac{A}{2B_0q_0} + d_0 + 2{,}5\ d_0^2\Big]; \\ F_{\text{к.в}}^{(i)} &= R\Big[\ln 4 + \ln Q_{\text{кол}} + \beta_1\overline{v} + \beta_2\overline{v^2} + \ln q_0 - \frac{2}{3q_0} + \\ &\quad + \frac{1}{q_0}\Big(4 - \sqrt{4 + \frac{A^2}{4B_0^2} - \frac{A}{B_0}}\Big) + d_0 + 2{,}5\ d_0^2\Big]; \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$S_{\text{к.в}} = R\Big[1 + \ln 4 + \frac{1}{R}S_{\text{кол}} + \beta_1 s_1 + \beta_2 s_2 + \ln q_0 + 2d_0 + 7{,}5d_0^2\Big]. \quad (2)$$

Так как при выводе формул (1) и (2) отбрасывались члены порядка m_0^2 и так как, согласно (38) и (34) [1], $m_0^2 \approx \frac{1}{q_0^2}\frac{|A^2|}{4B^2}$, то при расчете $F_{\text{к.в}}^{*}$ и $S_{\text{к.в}}^0$ по формулам (1) и (2) в случаях $\frac{|A^2|}{B} > 2$ допускается погрешность порядка $\frac{|A^2|}{4B^2}\frac{1}{q_0^2}$.

Рассмотрим другой частный случай $^2\Pi$-состояний, когда $\frac{|A|}{B} \gg 1$ (случай, близкий к a типу связи Гунда). Уравнения Хилла и ван-Флэка (5) (см. [1]) для термов вращательной энергии могут быть представлены с точностью до членов, содержащих высшие степени $\frac{B}{|A|}$ в виде:

$$\begin{aligned} F'(J) &= -\frac{|A|}{2} + \frac{B_v'}{4} + B_v'J(J+1) - B_v + B_v\frac{|A|}{A} - D_v'J^4 \\ F''(J) &= \frac{|A|}{2} + \frac{B_v''}{4} + B_v''J(J+1) - B_v - B_v\frac{|A|}{A} - D_v''(J+1)^4, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} B_v' &= B_v\Big(1 - \frac{B_v}{|A|}\Big), \qquad B_v'' = B_v\Big(1 + \frac{B_v}{|A|}\Big), \\ D_v' &= D_v - \frac{B_v^4}{|A^3|}, \qquad D_v'' = D_v + \frac{B_v^4}{|A^3|}. \end{aligned} \quad (4)$$

В уравнениях (3) $\frac{|A|}{A} = 1$ или -1 в зависимости от того рассматриваются ли случаи регулярного или обращенного $^2\Pi$-состояния*.

---

* Уравнения (3) справедливы для не слишком больших J, удовлетворяющих условию

$$J \ll \frac{|A|}{2B_v}.$$

Если составить статистические суммы, исходя из выражений (3) для ротационных термов, и проделать соответствующие выкладки (см. [1]), то получим следующие формулы для вычисления термодинамических функций:

$$\frac{1}{R}F^{*(r)}_{\text{к.в}} = \ln 2 + \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 + \frac{5}{6q_0} + \beta_1\bar{v} + \beta_2\bar{v^2} + + d_0 + 2{,}5\,d_0^2 + \ln \Delta^{(r)}, \quad (5)$$

$$\frac{1}{R}S^{0(r)}_{\text{к.в}} = 1 + \ln 2 + \frac{1}{R}S_{\text{кол}} + \ln q_0 + \beta_1 s_1 + \beta_2 s_2 + 2d_0 + 7{,}5d_0^2 + s_\Delta^{(r)}; \quad (6)$$

$$\frac{1}{R}F^{*(i)}_{\text{к.в}} = \ln 2 + \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 + \frac{5}{6q_0} + \beta_1\bar{v} + \beta_2\bar{v^2} + + d_0 + 2{,}5d_0^2 + \ln \Delta^{(i)} \quad (7)$$

$$\frac{1}{R}S^{0(i)}_{\text{к.в}} = 1 + \ln 2 + \frac{1}{R}S_{\text{кол}} + \ln q_0 + \beta_1 s_1 + \beta_2 s_2 + 2d_0 + 7{,}5d_0^2 + s_\Delta^{(i)}, \quad (8)$$

где

$$\Delta^{(r)} = 1 + \frac{B_0}{A} + \left(1 - \frac{B_0}{A}\right)\exp\left[-\frac{hcA}{kT}\right]; \quad (9)$$

$$\Delta^{(i)} = 1 + \frac{B_0}{|A|} - \frac{2}{q_0} + \left(1 - \frac{B_0}{|A|} + \frac{2}{q_0}\right)\exp\left[-\frac{hc|A|}{kT}\right]; \quad (10)$$

$$S_\Delta^{(r)} = \ln \Delta^{(r)} + \frac{1}{\Delta^{(r)}}\,T\frac{\partial \Delta^{(r)}}{\partial T}; \quad S_\Delta^{(i)} = \ln \Delta^{(i)} + \frac{1}{\Delta^{(i)}} + T\frac{\partial \Delta^{(i)}}{\partial T}; \quad (11)$$

$$T\frac{\partial \Delta^{(r)}}{\partial T} = \frac{hc(A - B_0)}{kT}\exp\left[-\frac{hcA}{kT}\right]; \quad (12)$$

$$T\frac{\partial \Delta^{(i)}}{\partial T} = -\frac{2}{q_0} + \left[\frac{hc(|A| - B_0)}{kT} - \frac{2}{q_0}\left(1 - \frac{hc|A|}{kT}\right)\right]\exp\left[-\frac{hc|A|}{kT}\right]. \quad (13)$$

При выводе формул (5) — (13) мы пренебрегали членами порядка

$$\left(\frac{B_0}{A}\right)^2,\ \frac{1}{q_0^2},\ \frac{B_0}{A}\cdot\frac{1}{q_0},\ \frac{1}{q_0^3}\,\frac{A}{B_0}.$$

Заметим, что выведенные Гордоном и Барнес [2] выражения для $F^{*(r)}_{\text{к. в.}}$, $S^{p(r)}_{\text{к. в.}}$ после упрощений, в пределах погрешностей, допущенных при и[х] выводе, приводятся к формулам (5)—(13).

Для расчетов при высоких температурах $\left(T \gg \frac{hc|A|}{k}\right)$ формулы (5)—(13) могут применяться в более простой форме:

$$\frac{1}{R}F^{(*)}_{\text{к.в}} = \ln 4 + \ln Q_{\text{кол}} + \beta_1\bar{v} + \beta_2\bar{v^2} + \ln q_0 - \delta + d_0 + 2{,}5d_0^2, \quad (14)$$

$$\frac{1}{R}S^{\circ}_{\text{к.в}} = 1 + \ln 4 + \frac{1}{R}S_{\text{кол}} + \beta_1 s_1 + \beta_2 s_2 + \ln q_0 + 2d_0 + 7{,}5d_0^2, \quad (15)$$

где $\delta = \frac{hc}{kT}\left(\frac{A}{2} - \frac{4}{3}B_0\right)$ в случаях регулярных и $\delta = \frac{hc}{kT}\left(\frac{|A|}{2} - \frac{13}{3}B_0\right)$ [в] случаях обращенных $^2\Pi$-состояний.

Формулы (14) и (15) могут быть получены также из общих ра[с]четных формул (59), (61) [1], если пренебречь членами поряд[ка] $m_0^3 \approx \left(\frac{hcA}{kT}\right)^3$ в выражениях (48), (58) [1] и членами порядка $\frac{B^2}{A^2}$ в выраж[е]нии для m_0.

Формулы (1), (2) могут быть использованы для расчетов $F_{\text{к.в}}$ и S в случаях, когда $m_0 \ll 1$, и формулы (5)—(15) в случаях, когда $\frac{|A|}{B} \gg$ [1]. В остальных случаях необходимо пользоваться общими расчетны[ми] формулами [1].

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАДИКАЛА OH

Расчет проводим для $T = 3000°$ К по следующим значениям молекулярных постоянных основного состояния $^2\Pi_i$ [3]:

$\omega_e = 3735{,}21$ $см^{-1}$; $\omega_e x_e = 82{,}21$ $см^{-1}$; $A = -139{,}73$ $см^{-1}$; $B_e = 18{,}871$ $см^{-1}$; $\alpha_e = 0{,}714$ $см^{-1}$; $\gamma_e = 0{,}0035$ $см^{-1}$; $D_e = 1{,}88 \cdot 10^{-3}$ $см^{-1}$; $\beta_e = -3 \cdot 10^{-5}$ $см^{-1}$. α_e, γ_e и β_e — коэффициенты, определяющие зависимость B_v и D_v от v: $B_v = B_e - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \cdots$, $D_v = D_e + \beta_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \cdots$

Расчет по формулам высокого класса точности (19), (54) [1]. Вычисляем значения Z_v^*, $K_v^{(i)} + G(v)$ и $Z_v^* + T\frac{dZ_v^*}{dT}$ для $v = 0,1,\ldots,12$.

Члены сумм (19) и (54) [1] при $v > 12$ пренебрежимо малы. Расчет дает для $F^*_{к.в}$ и $S^0_{к.в}$ значения:

$$F^*_{к.в} = 12{,}5847 \ кал/моль \ град;$$

$$S^0_{к.в} = 15{,}4698 \ кал/моль \ град.$$

Расчет по формулам (59) — (61) [1], среднего класса точности*. В данном случае $\theta = \frac{hc\omega_e}{k} = 5373°$ K; $\frac{\theta}{T} = 1{,}7910$; $x = 0{,}02217$; $\beta_1 = 0{,}03843$; $\beta_2 = 0{,}00168$; $\ln Q_{кол} = 0{,}1825 + 0{,}0210 = 0{,}2035$; $\bar{v} = 0{,}232$; $\overline{v^2} = 0{,}36$; $q_0 = 112{,}64$; $\ln q_0 = 4{,}72419$; $z_0 = 1{,}01915$; $\frac{hc}{kT}K_0 = 0{,}00957$; $\frac{1}{R}S_{кол} = 0{,}5949$; $s_1 = 0{,}734$; $s_2 = 1{,}41$; $T\frac{\partial \ln z_0}{\partial T} = 0{,}02930$; $d_0 = 0{,}04827$;

$$F^*_{к.в} = 12{,}5843 \ кал/г \ град;$$

$$S^0_{к.в} = 15{,}4684 \ кал/г \ град.$$

Расчет по формулам (1) и (2). Так как в данном случае

$$\frac{|A|}{B} = \frac{139{,}73}{18{,}514} = 7{,}5473; \ r_0 = 21{,}785; \ m_0 = 0{,}0401;$$

$\gamma_0^2 = 0{,}0016$, то расчет по приближенным формулам (1), (2) должен отличаться от расчета по общим формулам (59), (61) [1] на величину порядка 0,003 *кал/моль град*.

Произведя расчет по формулам (1), (2), получаем

$$F^*_{к.в} = 12{,}5790 \ кал/моль \ град;$$

$$S^0_{к.в} = 15{,}4627 \ кал/моль \ град.$$

Расчет по формулам для Σ состояний. Представляет интерес произвести для сравнения расчет термодинамических функций радикала OH по формулам для Σ состояний [2]:

$$\frac{1}{R}F^*_{к.в} = \ln 4 + \ln Q_{кол} + \beta_1\bar{v} + \beta_2\bar{v} + \ln q_0 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 2{,}5d_0^2; \qquad (16)$$

$$\frac{1}{R}S^0_{к.в} = 1 + \ln 4 + \frac{1}{R}S^0_{кол} + \beta_1 s_1 + \beta_2 s_2 + \ln q_0 + 2d_0 + 7{,}5d_0^2.$$

---

* Значения $\ln Q_{кол}$, $\bar{v}$, $\overline{v^2}$ и т. д. здесь и в других примерах найдены из таблиц Гордона и Барнес [2].

Здесь введено слагаемое ln 4 для учета статистического веса $^2\Pi$-состояния.

Произведя вычисления по формулам (14), получим

$$F^*_{\text{к.в}} = 12{,}6157 \text{ ккал / моль град};$$

$$S^0_{\text{к.в}} = 15{,}4627 \text{ ккал / моль град}.$$

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАДИКАЛА CH

В основу расчета положены следующие значения молекулярных постоянных для основного состояния $X^2\Pi_r$ радикала CH [4]:

$$\omega_e = 2861{,}6 \text{ см}^{-1};\ x_e\omega_e = 64{,}3 \text{ см}^{-1};\ B_e = 14{,}461 \text{ см}^{-1};\ \alpha_e = 0{,}530 \text{ см}^{-1};$$
$$D_0 = 14{,}8\cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};\ A = 27{,}95.$$

Расчет проводим для 3000° K.

Расчет по общим формулам среднего класса точности (59)—(61) [1]. В данном случае:

$$\frac{|A|}{B} = 1{,}9689;\ r_0^2 = -0{,}9998;\ r_0 = 0{,}9999\, i;\ \frac{hc}{kT} K_0^{(r)} = -0{,}00691;$$

$$\theta = \frac{hc}{k}\omega_e = 4116{,}4^\circ K;\quad \frac{\theta}{T} = 1{,}3721;\ x = 0{,}0225;\ \beta_1 = 0{,}0372;\ \beta_2 = 0{,}00157;$$

$$q_0 = 146{,}91;\ m_0 = 0{,}0068\, i;\ z_0 = 1{,}0292;\ \ln z_0 = 0{,}0288;\ T\frac{\partial z_0}{\partial T} = 0{,}0340;$$

$$s_0 = 0{,}0636;\ \ln Q_{\text{кол}} = 0{,}3242;\ \bar{v} = 0{,}401;\ \overline{v^2} = 0{,}78;\ (1/R)\, S_{\text{кол}} = 0{,}8348$$

$$s_1 = 1{,}179;\ s_2 = 2{,}87;$$

$$F^*_{\text{к.в}} = 13{,}4171 \text{ кал / моль град};$$

$$S^0_{\text{к.в}} = 16{,}5481 \text{ кал / моль град}.$$

Расчет по формулам (1), (2). В данном случае $m_0^2 \approx 0{,}00005$ $Rm_0^2 \approx 0{,}0001$; следовательно, расчет по формулам (1), (2) может расходиться с расчетом по точным формулам (59)—(61) [1] на величину порядка 0,0001 *кал / моль град*.

Произведя расчет по формулам (1), (2), получаем

$$F^*_{\text{к.в}} = 13{,}4168 \text{ ккал / моль град};$$

$$S^0_{\text{к.в}} = 16{,}5478 \text{ ккал / моль град}.$$

Расчет по формулам (16) для Σ состояний. В данном случае:

$$F^*_{\text{к. в}} = 13{,}4163 \text{ ккал / моль град};$$

$$S^0_{\text{к. в}} = 16{,}5478 \text{ кал / моль град}.$$

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАДИКАЛА PO

Расчет проводим по значениям молекулярных постоянных для основных состояний $X^2\Pi_r$, приведенных у Герцберга [3]:

$$\omega_e = 1230{,}64 \text{ см}^{-1};\ \omega_e x_e = 6{,}52 \text{ см}^{-1};\ B'_e = 0{,}7613 \text{ см}^{-1};$$

$$B''_e = 0{,}7645 \text{ см}^{-1};\ \alpha_e = 0{,}0055 \text{ см}^{-1};\ A = 223{,}8 \text{ см}^{-1}.$$

Расчет проводим для двух температур 293,16 и 3000° K.

Расчет по общим формулам среднего класса точности (59)—(61) [1]. По приведенным константам находим

$$B_0 = 0{,}7602\ см; \quad \frac{A}{B_0} = 294{,}4; \quad r_0 = 21373{,}8;$$

$$\sqrt{r_0} = 146{,}2; \quad \theta = \frac{hc}{k}\omega_e = 1770{,}3^\circ\,K; \quad x = 0{,}0053;$$

$$\beta_1 = 0{,}00723; \quad \beta_2 = 0{,}00005;$$

а) $T = 293{,}16^\circ\,K; \quad \frac{\theta}{T} = 6{,}0387; \quad q_0 = 268{,}08; \quad \ln q_0 = 5{,}5914;$

$$d_0 = 8{,}19 \cdot 10^{-4}; \quad m_0 = 0{,}5454; \quad Z_0^* = 1{,}1546; \quad z_0 = 1{,}1524;$$

$$\ln z_0 = 0{,}1418; \quad s_0 = -0{,}12891; \quad \frac{hc}{kT} = K_0^{(r)} = 0{,}5416;$$

$$\ln Q_{кол} = 0{,}0024; \quad (1/R)\,S_{кол} = 0{,}0168; \quad \bar{v} = \overline{v^2} = s_1 = s_2 = 0;$$

$$F^0_{к.\,в} = 13{,}0760\ кал/моль\ град;$$

$$S^{\circ}_{к.\,в} = 15{,}6300\ кал/моль\ град.$$

б) $T = 3000^\circ\,K;$

$$q_0 = 2743{,}4 \quad \ln q_0 = 7{,}9170; \quad m_0 = 0{,}0533;$$

$$Z_0^* = 1{,}0105; \quad z_0 = 1{,}0102; \quad \ln z_0 = 0{,}0101; \quad \frac{hc}{kT}K_0^{(r)} = 0{,}0528;$$

$$T\frac{dZ_0^*}{dT} = 0{,}0068; \quad T\frac{dz_0}{dT} = 0{,}0064; \quad s_0 = 0{,}0165;$$

$$\ln Q_{кол} = 0{,}8264; \quad \bar{v} = 1{,}31; \quad \overline{v^2} = 4{,}95; \quad (1/R)\,S_{кол} = 1{,}5805;$$

$$s_1 = 3{,}11; \quad s_2 = 16{,}76;$$

$$F^*_{к.\,в} = 20{,}0634\ кал/моль\ град;$$

$$S^0_{к.\,в} = 23{,}6939\ кал/моль\ град.$$

Расчет по приближенным формулам (5)—(13). В данном случае $B_0' = 0{,}7586\ см^{-1}$; $B_0'' = 0{,}7618\ см^{-1}$.

а) $T = 293{,}16^\circ\,K;$

$$\Delta^{(r)} = 1{,}3358; \quad \ln \Delta^{(r)} = 0{,}2895; \quad T\frac{\partial \Delta^{(r)}}{\partial T} = 0{,}3649;$$

$$F^*_{к.\,в} = 13{,}0760\ кал/моль\ град;$$

$$S^0_{к.\,в} = 15{,}6298\ кал/моль\ град.$$

б) $T = 3000^\circ\,K;$

$$\Delta^{(r)} = 1{,}8958; \quad \ln \Delta^{(r)} = 0{,}6413; \quad T\frac{\partial \Delta^{(r)}}{\partial T} = 0{,}0958;$$

$$F^*_{к.\,в} = 20{,}0624\ кал/моль\ град;$$

$$S^0_{к.\,в} = 23{,}6915\ кал/моль\ град.$$

Расчет по приближенным формулам (14), (15)

а) $T = 293{,}16^\circ\,K;$

$$F^*_{к.\,в} = 12{,}7910\ кал/моль\ град;$$

$$S^0_{к.\,в} = 15{,}8897\ кал/моль\ град;$$

$$m_0^3 \approx \frac{A^3}{B_0^3 q_0^3} = 1{,}324.$$

б) $T = 3000°$ K;

$$F^{*}_{\text{к. в}} = 20{,}598 \textit{ кал / моль град};$$

$$S^{0}_{\text{к. в}} = 23{,}6954 \textit{ кал / моль град};$$

$$m_0^3 \approx \frac{A^3}{B_0^3 q_0^3} = 0{,}001.$$

Как и следовало ожидать, формулы (12), (13) дают плохое приближение при температуре $T = 293{,}16°$ K, когда $m_0^3 \approx 1$, и хорошее приближение с точностью до $Rm_0^3 \approx 0{,}002$ *кал / моль град* при $T = 3000°$ K.

Расчет по формуле (16) для Σ состояний

а) $T = 293{,}16°$ K;

$$F^{*}_{\text{к. в}} = 13{,}8744 \textit{ кал / моль град};$$

$$S^{0}_{\text{к. в}} = 15{,}8890 \textit{ кал / моль град}.$$

б) $T = 3000°$ K;

$$F^{*}_{\text{к. в}} = 20{,}1673 \textit{ кал / моль град};$$

$$S^{0}_{\text{к. в}} = 23{,}6957 \textit{ кал / моль град}.$$

В заключение мы приводим таблицу вспомогательных функций f_{kv} и φ_{kv} (см. стр. 777, 778). Значения f_{kv} и φ_{kv} вычислены по формулам (40) и (58) из [1].

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены различные частные случаи $^2\Pi$-состояния двухатомных молекул, для которых общие расчетные формулы [1] (59)—(61) значительно упрощаются, и дана оценка точности различных приближений.

2. При малых значениях отношения $\frac{|A|}{B}$ или высоких температурах, определяемых условием

$$|m_0| = \frac{hcB_0}{kT}\left|\sqrt{\frac{A^2}{4B_0} - \frac{A}{B_0}}\right| \ll 1,$$

расчет термодинамических функций с точностью до величин порядка m может производиться по формулам (1), (2). При $\frac{A}{B} = 2$ формулы (1) и (2) совпадают с формулами Гордона и Барнес для Σ электронного состояния (с учетом статистического веса $^2\Pi$-состояния).

3. При значении $\frac{B}{|A|} \ll 1$ расчет термодинамических функций может производиться по формулам (3)—(15) с точностью до величин порядка $\frac{B^2}{A^2}$. При высоких температурах, уравнения (5)—(13) с точно

Таблица значений вспомогательных функций f_{kv} и φ_{kv};

$k = 0, 1, 2, 3, 4.$

m_v	$f_{0v} = \varphi_{1v}$	$f_{1v} = \varphi_{0v}$	f_{2v}	f_{3v}	f_{4v}	φ_{2v}	φ_{3v}	φ_{4v}
0,01	1,00005	0,01000	0,00003	0,00000	0,00000	0,00667	0,00001	0,00000
0,02	1,00020	0,02000	0,00013	0,00000	0,00000	0,01333	0,00003	0,00000
0,03	1,00045	0,03000	0,00030	0,00000	0,00000	0,02000	0,00006	0,00000
0,04	1,00080	0,04001	0,00053	0,00000	0,00000	0,02668	0,00011	0,00000
0,05	1,00125	0,05002	0,00083	0,00000	0,00000	0,03335	0,00017	0,00000
0,06	1,00180	0,06004	0,00120	0,00000	0,00000	0,04003	0,00024	0,00000
0,07	1,00245	0,07006	0,00163	0,00001	0,00000	0,04672	0,00033	0,00000
0,08	1,00320	0,08009	0,00213	0,00001	0,00000	0,05340	0,00043	0,00000
0,09	1,00405	0,09012	0,00270	0,00002	0,00000	0,06010	0,00054	0,00000
0,10	1,00500	0,10017	0,00333	0,00002	0,00000	0,06680	0,00067	0,00001
0,11	1,00606	0,11022	0,00404	0,00003	0,00000	0,07351	0,00081	0,00001
0,12	1,00721	0,12029	0,00481	0,00004	0,00000	0,08023	0,00096	0,00001
0,13	1,00846	0,13037	0,00564	0,00005	0,00000	0,08696	0,00113	0,00001
0,14	1,00982	0,14046	0,00654	0,00006	0,00000	0,09370	0,00131	0,00002
0,15	1,01127	0,15056	0,00752	0,00008	0,00000	0,10045	0,00150	0,00002
0,16	1,01283	0,16068	0,00855	0,00009	0,00000	0,10722	0,00172	0,00003
0,17	1,01448	0,17082	0,00966	0,00011	0,00000	0,11399	0,00194	0,00003
0,18	1,01624	0,18097	0,01084	0,00013	0,00000	0,12078	0,00217	0,00004
0,19	1,01810	0,19115	0,01207	0,00015	0,00000	0,12759	0,00242	0,00004
0,20	1,02007	0,20134	0,01338	0,00018	0,00000	0,13440	0,00268	0,00005
0,21	1,02213	0,21155	0,01476	0,00021	0,00000	0,14124	0,00296	0,00006
0,22	1,02430	0,22178	0,01621	0,00024	0,00000	0,14809	0,00325	0,00007
0,23	1,02657	0,23203	0,01772	0,00027	0,00000	0,15496	0,00355	0,00008
0,24	1,02894	0,24231	0,01931	0,00031	0,00000	0,16185	0,00387	0,00009
0,25	1,03141	0,25261	0,02096	0,00035	0,00001	0,16876	0,00420	0,00010
0,26	1,03399	0,26294	0,02268	0,00039	0,00001	0,17568	0,00455	0,00011
0,27	1,03667	0,27329	0,02448	0,00044	0,00001	0,18264	0,00490	0,00012
0,28	1,03946	0,28367	0,02634	0,00049	0,00001	0,18961	0,00528	0,00014
0,29	1,04235	0,29408	0,02827	0,00054	0,00001	0,19660	0,00567	0,00016
0,30	1,04534	0,30452	0,03027	0,00060	0,00001	0,20362	0,00606	0,00017
0,31	1,04844	0,31499	0,03234	0,00066	0,00002	0,21066	0,00648	0,00019
0,32	1,05164	0,32549	0,03448	0,00074	0,00002	0,21772	0,00691	0,00021
0,33	1,05495	0,33602	0,03670	0,00081	0,00002	0,22482	0,00735	0,00023
0,34	1,05836	0,34659	0,03898	0,00088	0,00002	0,23194	0,00782	0,00025
0,35	1,06188	0,35719	0,04133	0,00096	0,00002	0,23908	0,00829	0,00027
0,36	1,06550	0,36783	0,04376	0,00105	0,00003	0,24626	0,00877	0,00030
0,37	1,06923	0,37850	0,04626	0,00114	0,00003	0,25347	0,00928	0,00032
0,38	1,07307	0,38921	0,04883	0,00123	0,00003	0,26070	0,00980	0,00035
0,39	1,07702	0,39996	0,05148	0,00133	0,00004	0,26797	0,01032	0,00038
0,40	1,08107	0,41075	0,05419	0,00144	0,00004	0,27528	0,01087	0,00042
0,41	1,08523	0,42158	0,05698	0,00155	0,00004	0,28260	0,01144	0,00045
0,42	1,08950	0,43246	0,05984	0,00167	0,00005	0,28997	0,01201	0,00048
0,43	1,09388	0,44337	0,06278	0,00179	0,00005	0,29738	0,01260	0,00051
0,44	1,09837	0,45434	0,06579	0,00192	0,00006	0,30480	0,01321	0,00055
0,45	1,10297	0,46534	0,06888	0,00205	0,00006	0,31228	0,01383	0,00059
0,46	1,10768	0,47640	0,07203	0,00219	0,00007	0,31980	0,01447	0,00063
0,47	1,11250	0,48750	0,07527	0,00235	0,00008	0,32734	0,01512	0,00067
0,48	1,11743	0,49865	0,07858	0,00250	0,00008	0,33493	0,01578	0,00071
0,49	1,12247	0,50984	0,08197	0,00266	0,00009	0,34256	0,01647	0,00076
0,50	1,12763	0,52110	0,08543	0,00283	0,00010	0,35022	0,01717	0,00081
0,51	1,13289	0,53240	0,08898	0,00300	0,00011	0,35794	0,01788	0,00086
0,52	1,13827	0,54375	0,09259	0,00318	0,00012	0,36569	0,01862	0,00091
0,53	1,14377	0,55516	0,09629	0,00338	0,00012	0,37348	0,01936	0,00096
0,54	1,14938	0,56663	0,10006	0,00357	0,00014	0,38133	0,02012	0,00102
0,55	1,15510	0,57815	0,10391	0,00378	0,00014	0,38922	0,02090	0,00109
0,56	1,16094	0,58973	0,10784	0,00399	0,00018	0,39714	0,02170	0,00115
0,57	1,16690	0,60137	0,11186	0,00422	0,00017	0,40513	0,02251	0,00121
0,58	1,17297	0,61307	0,11595	0,00444	0,00018	0,41316	0,02334	0,00128
0,59	1,17916	0,62483	0,12012	0,00467	0,00019	0,42123	0,02418	0,00134
0,60	1,18547	0,63665	0,12438	0,00492	0,00021	0,42936	0,02504	0,00141
0,61	1,19189	0,64854	0,12871	0,00518	0,00022	0,43754	0,02592	0,00148
0,62	1,19844	0,66049	0,13312	0,00545	0,00024	0,44577	0,02682	0,00156

Продолжение

m_v	$f_{0v}=\varphi_{1v}$	$f_{1v}=\varphi_{0v}$	f_{2v}	f_{3v}	f_{4v}	φ_{2v}	φ_{3v}	φ_{4v}
0,63	1,20510	0,67251	0,13763	0,00572	0,00026	0,45405	0,02773	0,00164
0,64	1,21189	0,68459	0,14220	0,00599	0,00028	0,46240	0,02866	0,00172
0,65	1,21879	0,69675	0,14687	0,00629	0,00029	0,47078	0,02961	0,00180
0,66	1,22582	0,70897	0,15162	0,00659	0,00031	0,47924	0,03057	0,00189
0,67	1,23297	0,72126	0,15646	0,00690	0,00033	0,48775	0,03156	0,00198
0,68	1,24025	0,73363	0,16138	0,00722	0,00035	0,49631	0,03256	0,00208
0,69	1,24765	0,74607	0,16639	0,00755	0,00037	0,50493	0,03357	0,00217
0,70	1,25517	0,75858	0,17147	0,00789	0,00039	0,51362	0,03461	0,00227
0,71	1,26282	0,77117	0,17666	0,00824	0,00041	0,52236	0,03567	0,00237
0,72	1,27059	0,78384	0,18193	0,00860	0,00044	0,53117	0,03674	0,00247
0,73	1,27849	0,79659	0,18728	0,00897	0,00046	0,54094	0,03783	0,00258
0,74	1,28652	0,80941	0,19272	0,00936	0,00050	0,54897	0,03894	0,00269
0,75	1,29468	0,82232	0,19826	0,00976	0,00052	0,55797	0,04007	0,00281
0,76	1,30297	0,83530	0,20388	0,01017	0,00055	0,56704	0,04122	0,00293
0,77	1,31139	0,84838	0,20960	0,01058	0,00058	0,57616	0,04238	0,00304
0,78	1,31994	0,86153	0,21541	0,01101	0,00061	0,58536	0,04357	0,00316
0,79	1,32862	0,87478	0,22131	0,01146	0,00064	0,59464	0,04478	0,00330
0,80	1,33743	0,88811	0,22730	0,01191	0,00067	0,60398	0,04600	0,00343
0,81	1,34638	0,90152	0,23339	0,01237	0,00070	0,61339	0,04724	0,00356
0,82	1,35547	0,91503	0,23957	0,01285	0,00075	0,62288	0,04851	0,00370
0,83	1,36468	0,92863	0,24584	0,01335	0,00078	0,63243	0,04980	0,00384
0,84	1,37404	0,94233	0,25222	0,01385	0,00082	0,64207	0,05110	0,00398
0,85	1,38353	0,95612	0,25868	0,01437	0,00086	0,65178	0,05243	0,00414
0,86	1,39316	0,97000	0,26525	0,01489	0,00091	0,66156	0,05378	0,00429
0,87	1,40293	0,98398	0,27192	0,01544	0,00095	0,67142	0,05514	0,00445
0,88	1,41284	0,99806	0,27868	0,01600	0,00099	0,68138	0,05653	0,00461
0,89	1,42289	1,01224	0,28554	0,01658	0,00104	0,69139	0,05794	0,00478
0,90	1,43309	1,02652	0,29251	0,01716	0,00109	0,70150	0,05937	0,00495
0,91	1,44342	1,04090	0,29958	0,01776	0,00114	0,71170	0,06003	0,00512
0,92	1,45390	1,05539	0,30674	0,01837	0,00119	0,72196	0,06230	0,00530
0,93	1,46453	1,06998	0,31402	0,01900	0,00125	0,73232	0,06380	0,00548
0,94	1,47530	1,08468	0,32139	0,01965	0,00130	0,74277	0,06532	0,00566
0,95	1,48623	1,09948	0,32887	0,02031	0,00136	0,75330	0,06686	0,00516
0,96	1,49729	1,11440	0,33646	0,02099	0,00142	0,76392	0,06842	0,00606
0,97	1,50851	1,12943	0,34415	0,02168	0,00147	0,77463	0,07001	0,00625
0,98	1,51988	1,14457	0,35195	0,02239	0,00154	0,78543	0,07162	0,00647
0,99	1,53141	1,15983	0,35986	0,02311	0,00160	0,79633	0,07326	0,00667
1,00	1,54308	1,17520	0,36788	0,02385	0,00168	0,80732	0,07492	0,00689

стью до величин порядка m_0^3, введенных в [1], могут быть заменен более удобными для вычислений формулами (14), (15).

4. Приведены примеры расчетов термодинамических функций рад калов OH, CH и PO по формулам различной степени точности. На ко кретных примерах подтверждены приведенные выше оценки и показан что расхождение между расчетами по методике для $^2\Pi$-состояния и упр щенной методике для $^1\Sigma$-состояния с учетом статистического веса дост гает для OH при 3000° K значения 0,3 *кал/моль* и для PO при 3000° и 298,76° K значений 0,1 и 0,8 *кал/моль* соответственно. Для CH, д которого отношение $\frac{A}{B} \approx 2$, расчеты по методикам для $^2\Pi$- и $^1\Sigma$-сост яний дали практически совпадающие результаты (расхождение мены 0,001 *кал/моль*), как это и следует из приведенных общих оценок.

Институт прикладной химии
Ленинград

Поступила
7. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

. Г. А. Хачкурузов и Б. И. Броунштейн, Журн. физ. химии, 30, 2412, 1956.
. A. R. Gordon a. C. Barnes, Journ. Chem. Phys., 1, 297, 1933.
. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, т. I, 1950.
. Tables de constantes et données numériques. 4. Constantes sélectionnées données spectroscopiques consernant les molécules diatomiques, Paris. 1951. Rédactioo générale B. Roven.

:ALCULATION OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF IDEAL DIATOMIC GASES, THE MOLECULES OF WHICH ARE IN THE $^2\Pi$-STATE

II. PARTICULAR CASES. ILLUSTRATIONS OF THE CALCULATIONS

G. A. Khachkuruzov and B. I. Brounshtein

Formulas have been derived for calculating the thermodynamic functions of ideal ases, the molecules of which are in the $^2\Pi$-state, for cases of both strong and weak ouplings. Based on the general formulas of the first communication, the limitations in pplying these formulas have been determined. A comparison has been made of the esults of calculating the thermodynamic functions of OH, CH and PO radicals by neans of formulas of varying degrees of precision.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

А. К. Скрябин

В изолированном состоянии системы кристаллизация возможна при наличии некоторого потенциала пересыщений или переохлаждения материнской среды. Пересыщение и переохлаждение возможны при таком состоянии среды, когда молекулы или атомы, по причине статистической флуктуации плотности, начинают ассоциироваться в самостоятельные группировки. При насыщенном состоянии среды эти случайно ассоциирующиеся группировки в своем непродолжительном росте не достигают размера, при котором они могли бы продолжать свой рост. При недосыщенном состоянии раствора и перегреве расплава они разваливаются от тех тепловых движений частиц неассоциированной массы среды, которые возникают при данной температуре с присущей частицам способностью импульсного движения. По мере дальнейшего охлаждения среды наступает такая степень переохлаждения, при которой становится возможным не только существование субмикроскопических зародышей коллоидной степени дисперсности, но и дальнейший их рост. С этого момента осуществляется возможность кристаллизации неудерживающегося в равновесии вещества в растворе. Дальнейшее укрупнение наиболее устойчивых зародышей кристаллизации за счет неассоциированных частиц материнской среды вызывает выделение скрытой энергии, вследствие чего температура неассоциированной части раствора повышается, и это приводит к развалу менее устойчивых коллоидных группировок.

Таким образом происходит рост одних частиц за счет других. Если бы не происходила отдача энергии материнской среды во внешнюю среду, этот процесс укрупнения одних частиц за счет других приостановился бы при некотором равновесном состоянии фаз. В изолированной системе бе[з] потери тепла наружу материнская среда всегда достигает равновесного со[-] стояния (максимума энтропии), при этом число частиц, совершающих броу[-] новское движение и находящихся в оседлом состоянии, сохраняется по[-] стоянным. Относительно базисной поверхности фазового превращения со[-] храняется баланс: число отделяющихся частиц равно числу прилипающих.

Существование в растворе или расплаве базисной поверхности охлаж[-] дения приводит к потере энергии материнской среды, вследствие которо[й] рост устойчивых зародышей продолжается. Теплота фазового превращени[я] непрерывно отводится, в результате чего свободные частицы, иногда б[ез] образования новых зародышей, систематически прилипают к растущи[м] кристаллам. Эти кристаллы, как правило, бывают расположены на бази[с-] ных поверхностях охлаждения.

В зависимости от формы и характера симметрии точек базисной повер[х-] ности поток элементарных частиц к растущим кристаллам базисной повер[х-] ности может быть направлен в одном, двух или трех измерениях. Тре[х-] мерный поток и трехмерное распределение частиц по нормали базисн[ой] поверхности имеют место в случае сферической поверхности охлаждени[я]. Двухмерный поток и распределение осуществляются относитель[но] цилиндрической поверхности, а одномерный поток и соответствую[щее] распределение возможны по нормали относительно плоской поверхност[и]

* Постановка проблемы и подробное изложение общих принципов кинетики обра[зо-] вания новой фазы см. в трудах ВНИИХИМАША, вып. 5, 1950 г. и вып. 10, 1951 [г.]

'РАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕЗ УЧЕТА ПЕРЕСЫЩЕНИЯ СРЕДЫ

Трехмерная задача. Предположим, что в некотором весьма ольшом сосуде, наполненном солевым раствором, расположена сферичекая базисная поверхность кристаллизации, охлаждаемая изнутри потоом воды при температуре, отличающейся в начальный момент от темпеатуры раствора на разность $\Delta T = T_р - T_в$.

По прошествии некоторого инкубационного периода, прилегающий к азисной поверхности недосыщенный слой раствора доходит до состояния асыщения, в результате которого на охлаждаемой базисной поверхности озникают зародыши кристаллизации. При дальнейшем охлаждении зароыши кристаллов начинают расти, и одновременно с этим на свободных естах поверхности и в окружающем объеме раствора возникают новые ентры кристаллизации.

По мере охлаждения и роста кристаллов на поверхности раствор истоается, а концентрация и температура раствора приближаются к некотоым предельным значениям, соответствующим равновесному состоянию ристаллизующейся системы.

Кристаллизующаяся на поверхности твердая фаза в весовом отношении акже стремится к некоторому предельному значению $P_п$, при этом скорость ристаллизации за короткий промежуток времени изменяется от нуля о максимума, а затем падает от максимума до нуля по мере приближения истемы к равновесию.

В наиболее общем случае, при эффективном влиянии силового или граитационного поля, статистический процесс возникновения зародышей овой фазы и, в частности, кристаллизации подчиняется уравнению Эйнтейна — Смолуховского

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}[\varphi(r) w] = D \frac{\partial^2 w}{\partial r^2}. \qquad (1)$$

частности, если влияние силового поля незначительно, при $\varphi(r) = dr/dt = 0$, олучается следующее решение уравнения

$$w(r, t) = \frac{1}{(\sqrt{4\pi Dt})^3} e^{-r^2/4DT}. \qquad (2)$$

го частное решение выражает собой плотность распределения вероятноей возникновения зародышей кристаллизации по объему маточного расюра, охлаждаемого изнутри через сферическую поверхность.

В согласии с этим уравнением кристаллические зародыши имеют наиольшую концентрацию вблизи базисной поверхности и с течением времени, по мере истощения раствора, концентрация раствора понижается.

При наличии теплоконвекционных и концентрационных токов в маточом объеме подтекание вещества к базисной поверхности зародышевых ссоциаций новой фазы происходит весьма интенсивно.

В среде с невысокой вязкостью процесс фазового превращения протеает с большой скоростью.

Вероятность возникновения квазикристаллического зародыша в моент t в объеме шарового слоя $4\pi r^2 dr$ равна произведению этого объема плотность распределения вероятностей $w(r, t)$:

$$w(r, t)\, dv = 4\pi r^2 w(r, t)\, dr. \qquad (3)$$

Вероятность образования новой фазы по всему объему, на основании), равна интегралу

$$p(r, t) = \int_{r_н}^{\infty} \frac{4\pi r^2 e^{-r^2/4Dt} dr}{(\sqrt{4\pi Dt})^3} = 1 - F(z) + \frac{2z}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2}, \qquad (4)$$

где

$$z = \frac{r_0}{\sqrt{2Dt}} \text{ и } F(z) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-z^2/2} dz$$

— интеграл вероятностей.

Принимая во внимание, что доля закристаллизовавшейся массы P от предельного веса ее $P_п$ пропорциональна вероятности $p(r, t)$, будем иметь следующее уравнение изменения относительного веса кристаллической фазы в функции $z = a/\sqrt{\tau}$:

$$\frac{P}{P_п} = k\left[1 - F(z) + \frac{2z}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2}\right], \tag{5}$$

где $z = r_0/\sqrt{2Dt} = a/\sqrt{\tau}$ и $a = r_0/\sqrt{2Dt_п}$.

Ввиду того что в конце процесса $P/P_п = 1$ при $t/t_п = 1$ (где $t_п$ — полный период кристаллизации и τ — относительное время кристаллизации), нормирующий множитель k равняется

$$k = \left[1 - F(a) + \frac{2a}{\sqrt{2\pi}} e^{-a^2/2}\right]^{-1}, \tag{6}$$

где $a = \sqrt{5\tau_{пер}}$ — значение аргумента z при $\tau = 1$, $\tau_{пер}$ — абсцисса точки перегиба кривой (5) (рис. 2).

1. Двухмерная задача. В случае двухмерного процесса кристаллизации на цилиндрической базисной поверхности бесконечной длины плотность распределения вероятностей квазикристаллических зародышей по нормали к оси симметрии цилиндра определяется уравнением

$$w(r, t) = \frac{1}{(\sqrt{4\pi Dt})^2} e^{-r^2/4Dt}. \tag{7}$$

Вероятность возникновения зародыша в объеме цилиндрического слоя длиной $l = 1$ равна произведению этого объема $dv = 2\pi r\, dr$ на плотность распределения (7); следовательно, вероятность образования кристаллической фазы по всему объему маточной среды будет равна

$$P(r, t) = \int_{r_0}^{\infty} \frac{2\pi r e^{-r^2/4Dt} dr}{4\pi Dt}. \tag{8}$$

Принимая во внимание что $P / P_п = kp(r, t)$, в относительных весовых и временных координатах кривая роста кристаллической фазы определяется уравнением

$$\frac{P}{P_п} = ke^{-b/\tau}, \text{ где } b = \frac{r_0^2}{4Dt_n}. \tag{9}$$

Исходя из предельного условия $P / P_п = 1$, при $\tau = 1$ имеем $k = e$ следовательно, окончательный вид уравнения кристаллизации масс относительно цилиндрической поверхности будет

$$\frac{P}{P_п} = e^{-b(1/\tau - 1)}. \tag{10}$$

Скорость кристаллизации относительно этой поверхности

$$\frac{d(P / P_п)}{d\tau} = \frac{b}{\tau^2} e^{-b(1/\tau - 1)}, \tag{11}$$

где $b = 2\tau_c$, τ_c — абсцисса точки перегиба кривой (10).

Одномерная задача. В случае одномерной задачи, когда кристаллизация происходит на наружных стенках безграничной плоской и ложницы, а поток кристаллизирующегося вещества направлен нормаль

к поверхности, плотность распределения вероятностей возникновения квазикристаллических зародышей по нормали определяется уравнением

$$w(r, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-r^2/4Dt}. \qquad (12)$$

Вероятность возникновения зародыша в промежутке от r до $r + dr$

$$w(r, t)\,dr = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-r^2/4Dt}\,dr. \qquad (13)$$

Вероятность образования твердой фазы в промежутке от r до ∞ с обеих наружных сторон плоской изложницы:

$$p(r, t) = 2\int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{-r^2/4Dt}\,dr}{\sqrt{4\pi Dt}} = \frac{2}{\sqrt{2\pi}}\int_{r_0}^{\infty} e^{-z^2/2}\,dz = 1 - F\left(\frac{r}{\sqrt{2Dt}}\right). \qquad (14)$$

Относительный вес твердой фазы в функции относительно времени

$$\frac{P}{P_{\text{п}}} = k\,[1 - F(z)], \qquad (15)$$

где $k = [1 - F(a)]^{-1}$, $z = \frac{r_0}{\sqrt{2Dt}} = \frac{a}{\sqrt{\tau}}$ и $a = \frac{r_0}{\sqrt{2Dt_n}}$.

Зависимости, подобные уравнениям (15), (10) и (5), легко выводятся применительно к процессу кристаллизации расплавов и растворов при охлаждении их с наружной стороны изложницы. При учете инкубационного периода кристаллизации уравнения (5) и (10) примут вид:

$$\frac{P}{P_{\text{п}}} = k\left[1 - F\left(\frac{a}{\sqrt{\tau + \tau_c}}\right) + \frac{2a}{\sqrt{2\pi(\tau + \tau_c)}} e^{-a^2/2(\tau + \tau_c)}\right], \qquad (10a)$$

$$\frac{P}{P_{\text{п}}} = e^{-a\,[(1+\tau_c)/(\tau+\tau_c)-1]}, \qquad (5a)$$

где

$$a = r_0 / \sqrt{4Dt_{\text{п}}}.$$

УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С УЧЕТОМ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ СРЕДЫ И ГРАДИЕНТА ВЕСОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

При непрерывном выделении тепла через базисную поверхность кристаллизации (которая охлаждается с обратной стороны) в материнской среде неизбежно образование зародышей кристаллизации. Существование пересыщенного слоя раствора около базисной поверхности или переохлажденного расплава является причиной возникновения кристаллических зародышей в пограничной зоне материнской среды. Тепловой баланс между стоком тепла и источником его на поверхности растущих зародышей обусловливает некоторое распределение фаз материнской среды относительно базисной поверхности охлаждения.

Наличие теплоконвекционных и концентрационных токов во взаимодействии стока и источника тепла определяет высокие значения коэффициента перемешивания элементарных носителей кристаллизации материнской среды.

Теплопроизводительность стока тепла определяет потенциал пересыщения или переохлаждения. В соответствии же с потенциалом пересыщения, или переохлаждения, возникает некоторое распределение весовой концентрации кристаллических зародышей относительно базисной поверхности охлаждения. Соприкосновение кристалликов с поверхностью кри-

сталлизации обусловливает прилипание их и последующее продвижение границы кристаллизации.

В общем случае кривая распределения концентрации этих кристалликов имеет вид:

$$w(r, t) = (c_п - c_к)\,\Phi(t, r, r_0), \tag{16}$$

где $c_п$— весовая концентрация вещества в пересыщенной материнской среде; $c_к$— концентрация, соответствующая равновесному, насыщенному состоянию раствора или расплава; $\Phi(t, r, r_0)$ — функция распределения концентрации твердой фазы, которая зависит от формы базисной поверхности охлаждения; r_0— определяющий размер этой поверхности; r — расстояние от центра симметрии этой поверхности до границы кристаллизации; t — промежуток времени от начала процесса.

В предположении охлаждения материнской среды со стороны наружной поверхности рассмотрим кристаллизацию на поверхностях простейших геометрических форм: плоской, цилиндрической и шаровой.

Кристаллизация в безграничной плоской изложнице с обеих сторон. Пусть расстояние от плоскости симметрии до базисной поверхности охлаждения равно r_0. Тогда весовая концентрация зародышей кристаллической фазы в материнской среде определяется уравнением

$$w(r, t) = k(c_п - c_к)\left\{1 - \frac{1}{2}\left[F\left(\frac{r_0 - r}{\sqrt{4Dt}}\right) + F\left(\frac{r_0 + r}{\sqrt{4Dt}}\right)\right]\right\} кг/м^3, \tag{17}$$

где $(c_п - c_к)$ — потенциал пересыщения раствора, D — коэффициент перемешивания или коэффициент теплоконвекционной и концентрационной диффузии.

Градиент весовой концентрации твердой фазы вблизи поверхности кристаллизации при $r = r_0$ равняется

$$\left.\frac{\partial w}{\partial r}\right|_{r=r_0} = \frac{k(c_п - c_к)}{\sqrt{4\pi Dt}}\left[e^{(r_0-r)^2/4Dt} - e^{-(r_0+r)^2/4Dt}\right]_{r=r_0} =$$

$$= \frac{k(c_п - c_к)}{\sqrt{4\pi Dt}}\left[1 - e^{-r_0^2/Dt}\right] кг/м^4. \tag{18}$$

Предполагая, что градиент весовой концентрации твердой фазы при непрерывно действующем стоке тепла зависит только от времени кристаллизации t, весовое количество твердой фазы, отложившееся на поверхности кристаллизации, равной 1 $м^2$ за время t, при непрерывно действующем стоке тепла через две плоские грани, равно интегралу

$$P(t) = 2D\int_0^t \left.\frac{\partial w}{\partial t}\right|_{r=r_0} dt = 2kD(c_п - c_к)\int_0^t \frac{[1 - e^{-r_0^2/D(t-t')}]\,dt'}{\sqrt{4\pi D(t-t')}}. \tag{19}$$

После вычисления этого интеграла находим, что

$$P(t) = 2kr_0(c_п - c_к)\left[1 - F\left(\frac{r_0}{\sqrt{Dt}}\right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{Dt}}{r_0}\left(1 - e^{-r_0/Dt}\right)\right] кг/м^2, \tag{20}$$

где

$$F\left(\frac{r_0}{\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-z^2}\,dz.$$

Учитывая предельное условие $P/P_п = 1$ при $\tau = t/t_п = 1$ и инкубационный период кристаллизации τ_c, в относительных весовых и временных координатах будем иметь следующее уравнение кинетики кристаллизации

$$\frac{P}{P_п} = A\left[1 - F\left(\frac{a}{\sqrt{\tau + \tau_c}}\right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{\tau + \tau_c}}{a}\left(1 - e^{-a^2/(\tau+\tau_c)}\right)\right]. \tag{21}$$

ге

$$A = \left[1 - F\left(\frac{a}{\sqrt{1+\tau_c}}\right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{1+\tau_c}}{a} \left(1 - e^{-a^2/(1+\tau_c)}\right)\right]^{-1}, \quad a = \frac{r_0}{\sqrt{Dt_п}},$$

— полный период кристаллизации.

Кристаллизация в цилиндрической изложнице. Цилиндр весьма большой длины, заполненный раствором или расплавом, охлаждается с наружной стороны. Непрерывно действующий сток тепла через базисную поверхность охлаждения вызывает мгновенно действующий и движущийся цилиндрический источник теплоты кристаллизации Q. Из теории теплопроводности известно [4], что температура в момент t в точке, отстоящей от оси симметрии на расстоянии r, выражается формулой

$$v = \frac{Q}{4\pi kt} e^{-(r_0^2+r^2)/4kt} J_0\left(\frac{ir_0r}{2kt}\right),$$

где J_0— функция Бесселя нулевого порядка.

Распределение весовой концентрации зародышей кристаллизации относительно поверхности охлаждения радиуса r_0 можно выразить уравнением

$$w(r, t) = k(c_п - c_к)\left[1 - \frac{J_0(ir_0r/2Dt)}{(\sqrt{4\pi Dt})^2} e^{-(r_0^2+r^2)/4Dt}\right]. \qquad (22)$$

Градиент весовой концентрации при $r = r_0$ равняется

$$\left.\frac{\partial w}{\partial r}\right|_{r=r_0} = -k(c_п - c_к) \frac{[ir_0J_0'(ir_0^2/2Dt) - r_0J_0(ir_0^2/2Dt)]\, e^{-r_0^2/2Dt}}{8\pi D^2t^2}. \qquad (23)$$

Весовое количество твердой фазы за время t, выпадающее на поверхности кристаллизации длиной l, равняется

$$P(t) = 2\pi r_0 lD \int_0^t \left.\frac{\partial w}{\partial r}\right|_{r=r_0} dt = \frac{kl(c_п - c_к)}{2} J_0\left(\frac{ir_0^2}{2Dt}\right) e^{-r_0^2/2Dt}. \qquad (24)$$

Учитывая предельное условие $P/P_п = 1$ при $\tau = t/t_п = 1$, в относительных координатах получаем уравнение кинетики кристаллизации

$$\frac{P}{P_п} = \frac{J_0(ia/\tau)\, e^{-\alpha(1/\tau - 1)}}{J_0(ia)}, \qquad (25)$$

где $a = r_0^2/2Dt_п$.

Это уравнение отличается от уравнения (10) переменным отношением $J_0(ia/\tau) : J_0(ia)$, которое в конце кристаллизации становится равным единице.

Кристаллизация в шаровой изложнице. Шаровой сосуд радиуса r_0 заполнен кристаллизующейся жидкостью и снаружи охлаждается при постоянном стоке тепла Q. Распределение концентрации твердой фазы по радиусу r подчиняется уравнению

$$w(r, t) = \frac{k(c_п - c_к) r_0^2}{r\sqrt{4\pi Dt}} \left(e^{-(r_0-r)^2/4Dt} - e^{-(r_0+r)^2/4Dt}\right) \text{ кг/м}^3. \qquad (26)$$

Градиент концентрации при $r = r_0$

$$\left.\frac{\partial w}{\partial r}\right|_{r=r_0} = \frac{k(c_п - c_к)}{\sqrt{4\pi Dt}}\left[1 - e^{-r_0^2/Dt} - \frac{r_0^2}{Dt} e^{-r_0^2/Dt}\right]. \qquad (27)$$

Весовое количество выпадающей твердой фазы относительно поверхности охлаждения $4\pi r_0^2$ равняется

$$P(t) = \int_0^t D\frac{\partial w}{\partial r}\Big|_{r=r_0} dt' =$$

$$= kD(c_п - c_к)\int_0^t \frac{[1 - e^{-r_0^2/D(t-t')} - r_0^2/Dt\, e^{-r_0^2/D(t-t')}]\,dt'}{\sqrt{4\pi D(t-t')}}. \qquad (28)$$

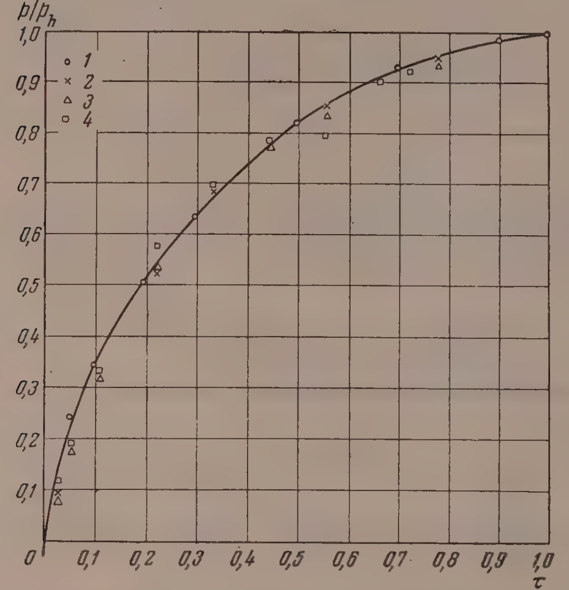


Рис. 1. Зависимость относительного веса твердой фазы. 1 — расчетная кривая при $a \approx 0{,}74$; 2, 3, 4 — экспериментальные данные для сферических поверхностей с диаметром соответственно 3,4; 4,27 и 6,0 *см*

После вычисления интеграла получается

$$P(t) = \frac{k(c_п - c_к)r_0}{2}\left[1 - F\left(\frac{r_0}{\sqrt{Dt}}\right) + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{Dt}}{r_0}\left(1 - e^{-r_0^2/Dt}\right)\right]. \qquad (29$$

Учитывая предельное условие $p/p_п = 1$ при $\tau = t/t_п = 1$ и инкубационный период кристаллизации $\tau = \tau_c$, в относительных координата имеем следующее уравнение:

$$\frac{p}{p_п} = A\left[1 - F\left(\frac{\sqrt{2}a}{\sqrt{\tau+\tau_c}}\right) + \frac{2}{\sqrt{2\pi}}\frac{\sqrt{\tau+\tau_c}}{a}(1 - e^{-a^2/\tau+\tau}\right], \qquad (3$$

где

$$A = \left[1 - F\left(\frac{\sqrt{2}a}{\sqrt{1+\tau_c}}\right) + \frac{2}{\sqrt{2\pi}}(1 - e^{-a^2/(1+\tau_c)})\right]^{-1} \text{ и } a = \frac{r_0}{\sqrt{Dt_п}}.$$

Уравнение (30) отличается от ранее выведенного (5) последним член в квадратной скобке. Однако результаты вычисления относительного са твердой фазы в функции относительного времени по формуле (30) весь мало отличаются от результатов вычисления по формуле (5) (рис. 1)

Опыты, проведенные по изучению кинетики кристаллизации алюмо лиевых квасцов, позволили дать оценку выведенным ранее уравнения.

На рис. 1 кривая, вычисленная при значениях: $\tau_c = 0$, $A = 1$ $a = r_0/\sqrt{2Dt_п} = 0{,}74$, как видно, не отличается от экспериментальной кр

зой, полученной для трех сферических поверхностей. Кривые кинетики кристаллизации, вычисленные по уравнениям (5а) и (10а), приведены на рис. 2. Сравнение экспериментальных данных с вычисленными кривыми

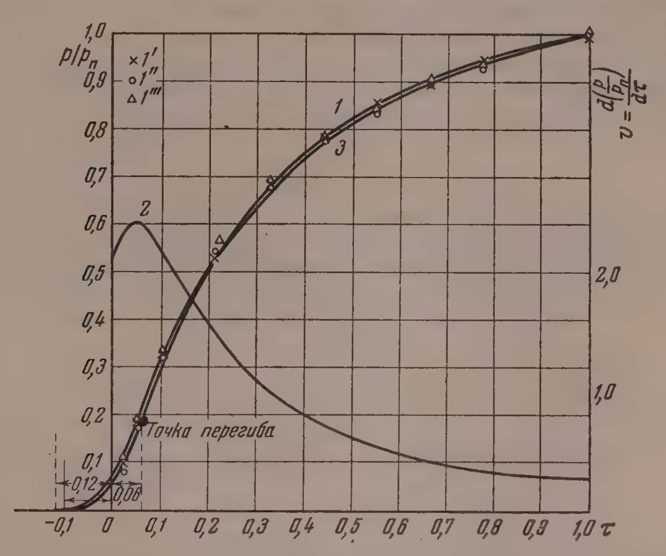


Рис. 2. Кривые кинетики кристаллизации алюминиевых квасцов в изотермических условиях на сферических поверхностях. *1* — расчетная кривая веса твердой фазы по уравнению (10а) при $a=0,95$; $\tau_c=0,12$ и $\tau_п=0,006$; *2*—расчетная кривая скорости кристаллизации согласно уравнению (5а); *3*—расчетная кривая по уравнению (5а) для $b=0.26$ и $\tau_c = 0,1$; 1′ 1″ 1‴—экспериментальные данные для сферы с диаметром соответственно 3,45; 4,27 и 6,0 *см*

показывает, что статистический подход к решению задач кинетики кристаллизации в области неравновесного состояния системы вполне оправдывает себя.

Точно так же и опыты по изучению кинетики кристаллизации перегретых металлов в круглых изложницах показали удовлетворительное соответствие уравнения (10) с данными этих опытов. Так, например, для перегретых металлов до 28,3% по данным этих опытов получились следующие значения расчетных параметров по формуле (10).

Алюминий: $b = 0,473$; $t_п=35$ сек. и $R_п=0,32$ *мм*; цинк: $b=$ $=0,325$; $t_п=68$ сек. и $R_п=0,37$ *мм*; свинец: $b = 0,28$; $t_п=45$ сек. и $R_п=0,28$ *мм*; олово: $b=0,22$; $t_п=62$ сек. и $R_п=0,295$ *мм*.

Соответствующие этим параметрам вычисленные кривые приведены на рис. 3.

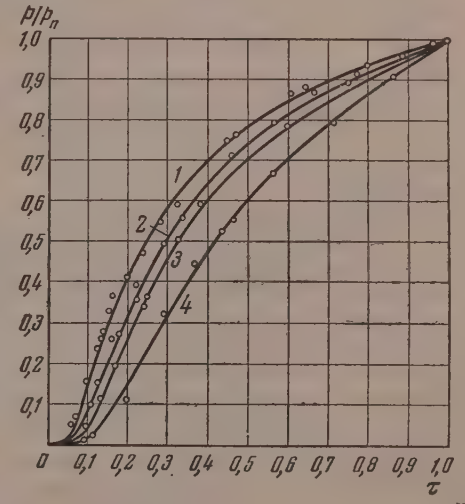


Рис. 3. Изменение относительного веса твердой фазы во времени. *1* — олово; *2*— свинец; *3* — цинк; *4* — алюминий

На рис. 4 дана кривая кристаллизации свинца в круглой

ложнице. Как видно, экспериментальные точки хорошо согласуются с вычисленной кривой по уравнению (10). Другая кривая вычислена по уравнению (5) для сферической изложницы. По этой кривой видно, насколько быстрее кристаллизуется металл в сферической изложнице. Другой характер кривых получается для тех же металлов, если вести разливку из ковша после исчезновения перегрева, т. е. в состоянии некоторого переохлаждения. Особенно характерная кривая получается для олова. При соприкосновении падающей струи переохлажденного олова с воздухом происходит

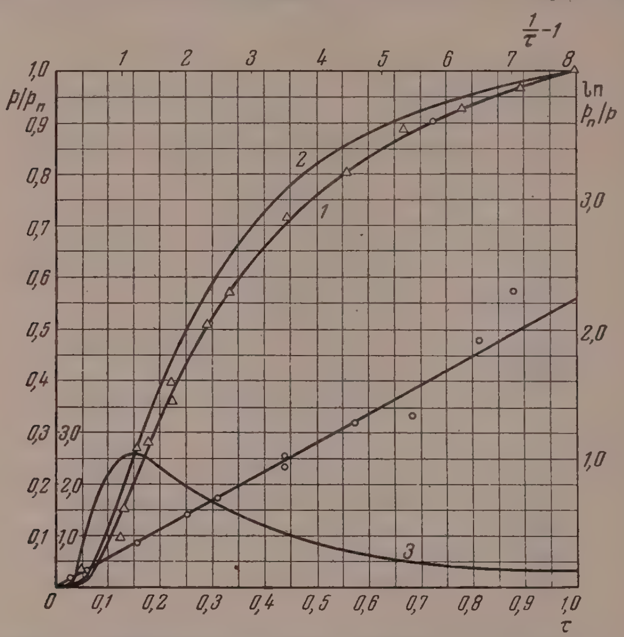


Рис. 4. Кристаллизация свинца с перегревом 28,3%. *1* — расчетная кривая: $b = 0,28$, слиток цилиндрический $P_п = 1997$ *г*, $t_п = 45$ сек. *2* — расчетная кривая: $a = 0,821$, слиток шаровой; *3* — расчетная кривая скорости: $b = 0,28$

обогащение ее кристаллическими зародышами; в результате этого в изложницу попадает значительный процент зародышевой фазы. Охлаждение металла в процессе падения струи и обогащение его зародышами приводят к интенсивной кристаллизации его без инкубационного периода в изложнице.

Холодная стенка изложницы после смачивания ее металлом моментально и сплошь покрывается центрами кристаллизации. Это означает, что максимальная величина эффективной базисной поверхности, следовательно, и максимальная величина весовой скорости кристаллизации получаются в начале процесса. В дальнейшем, по мере уменьшения базисной поверхности процесс кристаллизации затухает, и вес твердой фазы стремится к своему предельному значению $p_п$.

УРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С УЧЕТОМ ТЕРМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ РАСТУЩЕГО СЛОЯ КРИСТАЛЛОВ

При непрерывном выделении тепла в охлаждающую среду, расположенную внутри базисной поверхности, т. е. при кристаллизации с наружной стороны поверхности охлаждения (внешняя задача), площадь поверхности фронта растущих кристаллов не уменьшается, как это имеет место при охлаждении извне, а, наоборот, увеличивается. При переменной скорости циркуляции охлаждающей жидкости внутри базисной поверхности

охлаждения и кристаллизации, в течение всего периода кристаллизации можно обеспечить постоянный сток тепла кристаллизации через поверхность охлаждения, следовательно, и постоянную скорость кристаллизации. Наоборот, при постоянной скорости циркуляции охлаждающей жидкости невозможно обеспечить постоянный сток тепла кристаллизации. Растущий кристаллический слой на базисной поверхности увеличивает термическое сопротивление с течением времени; следовательно, замедляющийся сток тепла кристаллизации будет определять замедляющуюся со временем скорость кристаллизации. В соответствии с этим условием рассмотрим решение задач для трех простейших форм базисной поверхности кристаллизации.

Кристаллизация на плоской поверхности непрерывно действующего стока тепла. Плотность распределения вероятностей возникновения зародышей кристаллизации по нормали к поверхности стока теплоты фазового превращения, в случае одномерного процесса, умноженная на dr, дает вероятность выпадения твердой фазы:

$$w(r, t)\,dr = \frac{dr}{\sqrt{4\pi Dt}}\, e^{-(r-r_0)^2/4Dt}, \qquad (31)$$

полагая, что q — сток тепла в *кал / м² час*, Θ — теплота кристаллизации в *кал / кг*.

Количество вещества, отложившего на единице площади поверхности кристаллизации за время t, равняется

$$P(t) = \frac{2}{\Theta}\int_0^t q\,dt' \int_{r_0}^{\infty} \frac{e^{-(r-r_0)^2/4D(t-t')}\,dr}{\sqrt{4\pi D(t-t')}} =$$

$$= \frac{1}{\Theta}\int_0^t [F(\infty) - F(0)]\,q\,dt' = \frac{1}{\Theta}\int_0^t q\,dt'. \qquad (32)$$

В случае постоянного теплового потока ($q = \mathrm{const}$) весовое количество кристаллов, приходящееся на 1 *м²* в *кг*

$$P(t) = \frac{qt}{\Theta}. \qquad (33)$$

При переменном тепловом потоке по мере увеличивающегося термического сопротивления нарастающей кристаллической корки

$$q(t) = k\,\frac{\Delta T}{\frac{1}{\alpha} + \frac{\Delta}{\lambda_и} + \frac{\delta}{\lambda_з} + \frac{z}{\lambda_c}}, \qquad (34)$$

где

$$z = \frac{qt}{\gamma\Theta} = \frac{k\Delta T\,(t-t')}{\Theta\gamma_c};$$

следовательно, вес кристаллов как функция времени будет равен

$$P(t) = \int_0^t \frac{\Delta T\,dt'}{A + B(t-t')} = \frac{\Delta T}{B\Theta}\ln\left(1 + \frac{Bt}{A}\right) = \frac{\lambda_c\gamma_c}{k}\ln(1 + at). \qquad (35)$$

Толщина слоя

$$z = \frac{P(t)}{\gamma_c} = \frac{\lambda_c}{k}\ln(1 + at). \qquad (36)$$

Кристаллизация на цилиндрической поверхности. Плотность распределения зародышей по радиусу, умноженная на $ds = 2\pi r dr$:

$$w(r, t)\,ds = \frac{e^{-(r-r_0)^2/4Dt}\,2\pi r\,dr}{(\sqrt{4\pi Dt})^2}, \qquad (37)$$

где r_0 — радиус цилиндра.

Количество вещества, отложившееся за время t, равняется

$$P(t)=\frac{1}{\Theta}\int_0^t q\,dt'\int_{r_0}^{\infty}\frac{2\pi r e^{-(r-r_0)^2/4D(t-t')}\,dr}{4\pi D(t-t')}=$$

$$=\frac{1}{\Theta}\int_0^t q\left[1+\frac{r_0\sqrt{\pi}}{\sqrt{4D(t-t')}}\right]dt'. \qquad (38)$$

При постоянном тепловом потоке

$$P(t)=\frac{q}{\Theta}\left(t+r_0\sqrt{\frac{\pi t}{D}}\right). \qquad (39)$$

При переменном же тепловом потоке, согласно зависимости $q(t)=$ $=\Delta T/[A+B(t-t')]$ — весовое количество кристаллов, отложившееся за время t:

$$P(t)=\frac{\lambda_c\gamma_c}{k}\ln\left(1+\frac{B}{A}t\right)+\frac{\sqrt{\pi}r_0\Delta T}{2\Theta DA}\left[2\,\mathrm{arc\,tg}\sqrt{\frac{A}{Bt}}-\pi\right], \qquad (40)$$

где λ_c — теплопроводность слоя кристаллов, γ_c — удельный вес;

$$A=\frac{1}{\alpha}+\frac{\Delta}{\lambda_и}+\frac{\delta}{\lambda_з} \text{ и } B=\frac{k\Delta T}{\Theta\gamma_c\lambda_c},$$

α — коэффициент внешней теплоотдачи; $\lambda_и$ — теплопроводность изложницы; Δ — толщина изложницы; δ — ширина зазора между изложницей и коркой; $\lambda_з$ — теплопроводность газовой прослойки; k — коэффициент теплопередачи; ΔT — температурный перепад, равный $T_к - T_{ср}$; Θ — скрытая теплота кристаллизации.

Кристаллизация на сферической поверхности радиуса r_0. Плотность распределения зародышей по r, умноженная на $dv=4\pi r^2dr$:

$$w(r,t)\,dr=\frac{2\pi r^2\,dr e^{-(r-r_0)^2/4Dt}}{(\sqrt{4\pi Dt})^3}. \qquad (41)$$

Весовое количество вещества

$$P(t)=\frac{1}{\Theta}\int_0^t q\,dt'\int_{r_0}^{\infty}\frac{4\pi r^2 e^{-(r-r_0)^2/4D(t-t')}\,dr}{4\pi D(t-t')\sqrt{4\pi D(t-t')}}=\frac{1}{\Theta}\int_0^t q\left(1+\frac{2r_0}{\sqrt{4\pi D(t-t')}}\right)dt'. \qquad (42)$$

При постоянном тепловом потоке

$$P(t)=\frac{q}{\Theta}\left(t+\frac{2r_0}{\pi}\sqrt{\frac{\pi t}{D}}\right). \qquad (43)$$

При переменном тепловом потоке

$$P(t)=\frac{\lambda_c\gamma_c}{k}\ln(1+at)+\frac{r_0\Delta T}{\Theta\sqrt{\pi D}}\int_0^t\frac{dt'}{\sqrt{t-t'}\,[A+B(t-t')]}=$$

$$=\frac{\lambda_1\nu_c}{k}\ln(1+at)+\frac{r_0\Delta t}{\Theta\sqrt{\pi D}A}\left[2\,\mathrm{arc\,tg}\sqrt{\frac{A}{Bt}}-\pi\right]. \qquad (44)$$

При $t\to\infty$ в неограниченной среде

$$P(\infty)=\frac{\lambda_c\nu_c}{k}\ln(1+\infty)-\frac{\sqrt{\pi}r_0\Delta T}{A\sqrt{D}\Theta}=\infty,$$

де

$$A = \frac{1}{\alpha} + \frac{\Delta}{\lambda_{и}} + \frac{\delta}{\lambda_{з}} \text{ и } B = \frac{k\Delta T}{\Theta \lambda_c \gamma_c}.$$

ависимости $P(t)$, с учетом теплообмена с охлаждающей средой, подоб-ым же образом можно вывести для внутренней задачи.

Для проверки уравнений (35), (36), (40), (41), (44), и (45) должны ыть поставлены специальные опыты с измерением соответствующих фак-оров теплообмена. Это должно составить предмет дальнейших усилий области разработки кинетики кристаллизации расплавов и растворов неизометрических условиях процесса.

ВЫВОДЫ

1. Дана постановка вопроса кинетики процесса кристаллизации в изо-ированной и неизолированной в тепловом отношении среде, при наличии отенциала пересыщения и переохлаждения среды. Обращено внимание а роль базисной поверхности кристаллизации при отводе тепла фазового ревращения.

2. Выведены уравнения кинетики кристаллизации растворов и распла-ов без учета и с учетом пересыщения среды и градиента концентрации.

Теоретические кривые кинетики кристаллизации для растворов и рас-лавов согласуются с данными опытов, проведенных с пересыщенным рас-вором алюмокалиевых квасцов и рядом цветных металлов (алюминий, инк, свинец, олово).

3. Выведены также уравнения кинетики кристаллизации с учетом ермического сопротивления растущего слоя кристаллов и толщины тенки изложницы как базисной поверхности кристаллизации.

Постановка опытов для проверки последних уравнений составляет редмет дальнейших усилий в области разработки кинетики кристаллиза-ии растворов и расплавов в условиях теплообмена с охлаждающей сре-ой.

Научно-исследовательский инститит химического машиностроения

Поступила 5.X.1955

HE KINETICS OF THE CRYSTALLIZATION PROCESS IN SOLUTIONS AND MELTS

A. K. Skryabin (Moscow)

Summary

The problem has been formulated of the kinetics of the process of crystallization 1 a heat insulated and uninsulated medium, in the presence of a supersaturation and a ıpercooling potential. Attention has been drawn to the role played by the basis surface crystallization in the removal of heat of phase transformation.

Equations have been derived for the kinetics of crystallization of solutions and melts ith and without accounting for the supersaturation of the solution and the concentration radient.

The theoretical curves for the crystallization kinetics of solutions and melts are 1 agreement with the experimental results on a supersaturated solution of potassium lum and a number of non-ferrous metals (aluminium, zinc, lead, tin).

Equations have also been derived for the kinetics of crystallization with account ıade of the thermal resistance of the growing crystal layer and the thickness of the mold alls as the basis surface of crystallization.

The arrangement of experiments to test the latter equations is the subject of further ffort in studies on the kinetics of crystallization of solutions and melts under conditions f heat exchange with a cooling medium.

ОБ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

1. ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ ПАР

А. М. Сухотин

Теория электролитической диссоциации Аррениуса выдвинула вопрос об ассоциации ионов в число важнейших в учении о растворах. С тех пор развитие теории растворов электролитов было тесно связано с этой проблемой.

Работы В. Оствальда, А. Н. Саханова, И. А. Каблукова, П. И. Вальдена, Л. В. Писаржевского, В. Нернста, Кольрауша и других исследователей привели к представлениям о существовании в растворах равновесий между ионами и продуктами их ассоциации и о влиянии природы электролита и растворителя на диссоциацию.

Дальнейшая эволюция взглядов на процесс ассоциации ионов в значительной степени определялась быстрым развитием знаний в области строения молекул и структуры твердых и жидких тел.

История развития представлений об ионной ассоциации не будет излагаться в этой статье, так как она неоднократно затрагивалась в исторических работах по теории растворов [1—6].

Успех теории Дебая и Хюккеля показал, что в достаточно разбавленных водных растворах сильные электролиты диссоциируют полностью. Вопрос об ассоциации ионов в концентрированных водных растворах остается открытым. О возможности такой ассоциации говорят как последние теоретические расчеты Викке и Эйгена [7], так и экспериментальные данные по свойствам крепких растворов сильных кислот [8]. Однако оснований для утверждения о том, что ассоциация является общим свойством ионных водных растворов, пока нет*.

Иначе обстоит дело в случае растворов в растворителях с невысокой диэлектрической проницаемостью. Неполная диссоциация всех электролитов в таких растворах является давно установленным экспериментальным фактом. Этим объясняется, что развитие теории ионной ассоциации главным образом шло в направлении объяснения свойств неводных растворов. Ниже речь будет идти только о растворах с малой и средней диэлектрической проницаемостью.

Не вызывает сомнений, что в области достаточно малых концентраций в равновесии с ионами находятся только ионные пары. Первую количественную теорию образования ионных пар из свободных ионов предложил В. К. Семенченко [9, 10]. Он исходил из предположения, что ионную пару образуют два противоположно заряженных иона, сблизившихся на расстояние, меньшее некоторого критического расстояния r_0, отвечающего равенству потенциальной энергии электростатического взаимодействия ионов и средней кинетической энергии их относительного поступательного движения ($^3/_2kT$):

$$\frac{\varepsilon^2 Z_1 Z_2}{D r_0} = \frac{3}{2} kT,$$

где ε — заряд электрона; Z_1 и Z_2 — валентности ионов; D — диэлектрическая проницаемость; r_0 — критическое расстояние. Отсюда

$$r_0 = \frac{2\varepsilon^2 Z_1 Z_2}{3DkT}.$$

Отношение числа ионных пар к общему числу ионов в растворе В. К. Семенченко находит как отношение суммы объемов сфер, описанных вокруг каждого иона и имеющих радиус r_0, к общему объему раствора. При таком способе расчета не учитывается влияние полей ионов на распределение ионных концентраций в растворе. Можно было бы возразить против справедливости уравнения (1) (см. ниже), против неучета теорией собственных размеров ионов и т. д. Однако общий подход к проблеме кажется рациональным. К сожалению, автор не пошел дальше первых набросков своей теории, счи-

* Мы не говорим здесь об ассоциации, вызванной специфическим взаимодействием ионов, приводящим к образованию типичных комплексных соединений.

›олее совершенной ([10], стр. 261) появившуюся примерно в то же время теорию ассоциации ионов Бьеррума [11].

Бьеррум подошел к проблеме другим путем. Проанализировав выражение для вероятности нахождения противоположно заряженного иона в шаровом слое толщиной dr на расстоянии r от центрального иона, он убедился, что эта вероятность минимальна на некотором расстоянии $r_{\text{мин}}$:

$$r_{\text{мин}} = \frac{\varepsilon^2 Z_1 Z_2}{2DkT}. \quad (3)$$

Установив это, Бьеррум предлагает [11]: «В виде опыта допустим, что ионные пары с межионным расстоянием, меньшим $r_{\text{мин}}$, являются ассоциированными, а все остальные представляют собой свободные ионы. При этом, конечно, не нужно забывать, что эта граница между свободными и ассоциированными ионами является весьма произвольной».

Опираясь на сделанное допущение, Бьеррум выводит следующее выражение для константы диссоциации ионных пар:

$$K^{-1} = \frac{4\pi N}{1000}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 Q(b), \quad (4)$$

где K — константа диссоциации, N — число Авогадро, $Q(b)$ — интегральная функция от $b = \varepsilon^2/DakT$ (a — расстояние максимального сближения ионов). Численные значения $Q(b)$ были сведены в таблицу Бьеррумом [11] и Фуоссом и Краусом [12].

Приведенные выдержки из работы Бьеррума показывают, что автор совершенно ясно представлял себе произвольность основного допущения, положенного в основу теории. Действительно, появление минимума упомянутой вероятности связано с тем, что, хотя с удалением от центрального иона концентрация противоположных ионов падает, зато быстро возрастает поверхность сферы, ограничивающей шаровой слой, а следовательно, и объем слоя. Бьеррум учитывает только действие кулоновских сил. Поэтому кривая зависимости потенциальной энергии ионов от расстояния экстремумов не имеет.

В настоящее время теория Бьеррума распространена очень широко. Она излагается почти во всех монографиях и учебниках по теории растворов [10, 13—16] и очень часто используется для трактовки экспериментальных данных по электропроводности неводных растворов. Этим успехом она обязана главным образом работе Фуосса и Крауса [12], применивших ее для описания зависимости константы диссоциации нитрата тетраизоамиламмония в диоксано-водных смесях от диэлектрической проницаемости среды. Константы диссоциации авторы вычисляли из данных по электропроводности [17] (о методе расчета мы скажем ниже). Подставляя величины K в уравнение (4), они находили значения a (см. табл. 3). Оказалось, что при $a = 6{,}4$ Å уравнение (4) удовлетворительно передает зависимость K от D в широком интервале диэлектрических проницаемостей (от 2,38 до 38,0). Величина $a = 6{,}4$ Å кажется вполне правдоподобной для межионного расстояния в ионной паре. Этот факт заставляет признать, что теория Бьеррума в какой-то степени отражает объективную закономерность, управляющую процессом ассоциации ионов. Однако произвольность допущений, лежащих в основе этой теории, делает невозможным ее физический анализ, который привел бы к предсказанию границ приложимости теории и выяснил бы пути дальнейшего ее развития.

Единственная описанная в литературе попытка развить теорию Бьеррума, предпринятая Фуоссом [18], совершенно не затронув принципиальных основ теории, показала, что вывод Бьеррума не учитывает ряда факторов (влияния ионной атмосферы на взаимодействие двух ионов, наличия других экстремумов на кривой, выражающей зависимость вероятности от расстояния). Практически работа Фуосса не внесла ничего нового в теорию, так как никакого выражения взамен уравнения (4) вывести не удалось.

Поэтому казалось естественным попытаться найти другой путь построения теории ассоциации ионов в ионные пары, обратив особое внимание на уяснение физической сущности отправных положений.

ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ИОННЫХ ПАР

Выражение для константы диссоциации ионных пар можно было бы вывести, непосредственно используя известную из статистической физики общую формулу для констант равновесия химических процессов. Однако нам кажется более интересным применение статистического метода в его кинетическом варианте, а именно, теории активированного комплекса. Величины, характеризующие активированный комплекс, конечно, не войдут в выражение для констант диссоциации. Но такой путь позволит в процессе вывода основного уравнения получить теоретические выражения для

констант скоростей ассоциации ионов и диссоциации ионных пар, что может оказаться полезным в будущем при изучении кинетики этих процессов. Кроме того, уточнение представлений об активированном комплексе необходимо для предпринятой ниже попытки нахождения приближенного критерия полноты диссоциации электролитов в растворах.

Рассмотрим процесс диссоциации ионной пары AM на свободные ионы A^- и M^+:

$$AM \rightleftarrows AM^* \rightleftarrows A^- + M^+. \qquad (5)$$

AM^* — активированный комплекс (ионы находятся на «критическом» расстоянии r_0^*, дальше которого они уже не удерживают друг друга. Скорость ассоциации $= k_{асс}\, c_{A^-} c_{M^+}$; скорость диссоциации $= k_{дисс}\, c_{AM}$. Здесь $k_{асс}$ и $k_{дисс}$ — константы скорости обоих процессов, c_{A^-}, c_{M^+} и c_{AM} — концентрации частиц.

Константа равновесия процесса диссоциации равна

$$K = \frac{c_{A^-} c_{M^+}}{c_{AM}} = \frac{k_{дисс}}{k_{асс}}. \qquad (6)$$

В дальнейших выводах для удобства мы будем подразумевать, что концентрации выражены в количестве молекул на 1 *см*³. Соответствующая константа диссоциации будет иметь ту же размерность и будет обозначаться K'. Очевидно, что K' связана с константой K, имеющей размерность *моль/л*, следующим образом:

$$K = K' \frac{10^3}{N}. \qquad (7)$$

Константы скорости процессов ассоциации и диссоциации можно рассчитать при помощи теории абсолютных скоростей реакций [19].

Ассоциация ионов является бимолекулярной реакцией. Поэтому, согласно теории абсолютных скоростей реакций,

$$k_{асс} = \varkappa_{асс} \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_{A^-} F_{M^+}} e^{-E^0_{асс}/kT}, \qquad (8)$$

где F^*, F_{A^-} и F_{M^+} — суммы состояний активированного комплекса и ионов A^- и M^+; $E^\circ_{асс}$ — энергия активации процесса ассоциации при 0°K, т. е. разность между нулевыми уровнями энергии активированного комплекса и ионов; $\varkappa_{асс}$ — трансмиссионный коэффициент; h постоянная Планка.

Сумма состояний F^* является произведением сумм состояний для каждой степени свободы каждого вида движения комплекса AM^*, за исключением множителя, отвечающего колебательному движению вдоль координаты распада комплекса. Поэтому для AM^* остаются три степени свободы поступательного движения и две — вращательного. Им соответствуют суммы состояний

$$F^*_{пост} = \frac{[2\pi (m_{A^-} + m_{M^+}) kT]^{3/2}}{h^3} \text{ и } F^*_{вращ} = \frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2}.$$

Следовательно:

$$F^* = F^*_{пост} F^*_{вращ} = \frac{[2\pi (m_{A^-} + m_{M^+}) kT]^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2}.$$

Здесь m_{A^-} и m_{M^+} — массы ионов; I^* — момент инерции комплекса AM^*, равный

$$I^* = r_0^{*2} \frac{m_{A^-} m_{M^+}}{m_{A^-} + m_{M^+}}.$$

Ионы A^- и M^+ имеют только поступательные степени свободы *, поэтому

$$F_{A^-} = \frac{(2\pi m_{A^-} kT)^{3/2}}{h^3} \text{ и } F_{M^+} = \frac{(2\pi m_{M^+} kT)^{3/2}}{h^3}.$$

Іодставляя найденные выражения в уравнение (8), получаем

$$k_{асс} = \varkappa_{асс} I^* (8\pi kT)^{1/2} M^{-3/2} e^{-E^0_{асс}/kT}, \tag{9}$$

$$M = \frac{m_{A^-} m_{M^+}}{m_{A^-} + m_{M^+}}$$

Константа скорости мономолекулярного процесса диссоциации равна

$$k_{дисс} = \varkappa_{дисс} \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_{AM}} e^{-E^0_{дисс}/kT}, \tag{10}$$

де $E^0_{дисс}$ и $\varkappa_{дисс}$ — энергия активации и трансмиссионный коэффициент роцесса диссоциации.

Выражение для F^* уже получено выше.

Ионная пара AM имеет три поступательных, две вращательных и дну колебательную степень свободы. Выражение для $F^{AM}_{пост}$ идентично айденному выше для $F^*_{пост}$. Для $F^{AM}_{вращ}$ и $F^{AM}_{колеб}$ имеем

$$F^{AM}_{вращ} = \frac{8\pi^2 I_{AM} kT}{h^2} \text{ и } F^{AM}_{колеб} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}.$$

десь I_{AM} и ν — момент инерции и частота колебаний ионной пары.

Подставим $F_{AM} = F^{AM}_{пост} F^{AM}_{вращ} F^{AM}_{колеб}$ в уравнение (10)

$$k_{дисс} = \varkappa_{дисс} \frac{kT}{h} \frac{I^*}{I_{AM}} (1 - e^{-h\nu/kT}) e^{-E^0_{дисс}/kT}. \tag{11}$$

ная $k_{асс}$ и $k_{дисс}$, легко найти константу диссоциации ионных пар:

$$K = \frac{10^3}{N} K' = \frac{10^3}{N} \frac{\varkappa_{дисс}}{\varkappa_{асс}} \left(\frac{MkT}{8\pi h^2}\right)^{1/2} \frac{(1 - e^{-h\nu/kT})}{r_0^2} \frac{e^{-E^0_{дисс}/kT}}{e^{-E^0_{асс}/kT}}. \tag{12}$$

При выводе этого уравнения вместо момента инерции I_{AM} подставено его значение $I_{AM} = r_0^2 M$, где r_0 — межионное расстояние в ионной аре AM.

Отношение $\varkappa_{дисс}/\varkappa_{асс}$ равно единице, так как трансмиссионные коэффициенты находящихся в равновесии прямого и обратного процессов динаковы.

Учитывая, что $E^0_{дисс} - E^0_{асс} = U^0_{дисс}$, где $U^0_{дисс}$ — энергия диссоиации ионной пары на ионы в бесконечно разбавленном растворе, можно ереписать уравнение (12) в следующем виде

$$K = \frac{10^3}{N} \left(\frac{MkT}{8\pi h^2}\right)^{1/2} \frac{(1 - e^{-h\nu/kT})}{r_0^2} e^{-U^0_{дисс}/kT}. \tag{13}$$

Примем, что $h\nu \ll kT$. Это справедливо, когда r_0 не слишком мало. огда $(1 - e^{-h\nu/kT}) \approx \frac{h\nu}{kT}$ и уравнение (13) превращается в

$$K = \frac{10^3}{N} \left(\frac{M}{8\pi kT}\right)^{1/2} \frac{\nu}{r_0^2} e^{-U^0_{дисс}/kT}. \tag{14}$$

еперь необходимо получить выражение для $U^0_{дисс}$.

* В случае, когда ионы A^- и M^+ имеют сложное строение, степеней свободы них и у комплекса AM^* будет гораздо больше. Однако если при образовании M^* и AM внутреннее строение ионов существенно не изменится, то принятые при ıводе упрощения останутся допустимыми.

Энергия диссоциации представляет собой работу, которую надо затратить для раздвигания ионов ионной пары в растворе на бесконечное расстояние. Эта работа тратится на преодоление сил кулоновского и поляризационного взаимодействия ионов. В нее входит также разность энергий сольватации ионов в свободном состоянии и в ионной паре. В растворах с низкой диэлектрической проницаемостью основной эффект безусловно принадлежит кулоновскому взаимодействию. В первом приближении будем считать его единственным. Тогда

$$U^0_{\text{дисс}} = \frac{\varepsilon_2}{Dr_0}. \tag{15}$$

Вычислим теперь частоту колебаний ионов в ионной паре (ν). Из теории колебаний известно, что она равна

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{f}{M}\right)^{1/2} \tag{16}$$

Здесь f — коэффициент упругой силы осциллятора AM, равный $f = (d^2U/dr^2)_{r=r_0}$, где U—потенциальная энергия ионов. Для расчета f необходимо учитывать не только силы притяжения, но и силы отталкивания, возникающие при сближении ионов. Энергетический эффект, связанный с отталкиванием, можно оценить по известному методу, примененному Борном в теории ионных кристаллических решеток. Этот же метод с успехом применялся для учета отталкивания ионов в ионных парах в газовой фазе [20, 21]. Энергию U выразим так

$$U = -\frac{\varepsilon^2}{Dr} + \frac{B}{r^n}. \tag{17}$$

Первый член правой части этого уравнения выражает энергию притяжения ионов, второй — энергию отталкивания на малых расстояниях при взаимопроникновении их электронных оболочек. B и n — константы.

Из условия минимума потенциальной энергии при равновеси $(dU/dr)_{r=r_0} = 0$ находим B

$$B = \frac{\varepsilon^2 r_0^{n-1}}{nD}. \tag{18}$$

При помощи этого выражения и уравнения (17) найдем коэффициент f

$$f = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} = \frac{\varepsilon^2}{Dr_0^3}(n-1). \tag{19}$$

Теперь легко определить ν по уравнению (16)

$$\nu = \frac{\varepsilon}{2\pi}\left(\frac{n-1}{MDr_0^3}\right)^{1/2}. \tag{20}$$

Заменяя в (14) ν и $U^0_{\text{дисс}}$ их значениями по уравнениям (20) и (15 получим для константы диссоциации ионных пар окончательное выраж ние:

$$K = \frac{10^3\varepsilon}{N}\left(\frac{n-1}{3\pi^3 r_0^7 DkT}\right)^{1/2} e^{-\varepsilon^2/r_0 DkT}. \tag{2}$$

Как известно, величина n для ионных кристаллов колеблется в пред лах от 9 до 13. Учитывая приближенный характер уравнения (21), мож принять $n-1 \approx 10$.

Прежде чем переходить к экспериментальной проверке полученно уравнения, остановимся еще на одном принципиальном вопросе. В лит ратуре высказывалось сомнение (А. И. Бродский [14], стр. 68) в допуст

мости применения законов термодинамического равновесия к процессу ассоциации ионов. Термодинамическое равновесие предполагает дискретное изменение свойств при диссоциации. Такой дискретности нельзя было бы ожидать, если бы термические колебания ионов в ионной паре имели амплитуду, сравнимую с расстоянием r_0. Следовательно, чтобы ответить на поставленный вопрос, нужно оценить среднюю амплитуду тепловых колебаний ионов.

Среднее увеличение равновесного расстояния между двумя частицами , вызванное тепловыми колебаниями, по Я. И. Френкелю ([22] стр. 140), равно

$$\bar{\delta} = \frac{g}{f^2} kT, \tag{22}$$

где f — коэффициент квазиупругой силы; g — коэффициент силы «теплового давления». Величины f и g можно найти из следующих соотношений [22]:

$$f = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} \text{ и } g = -\frac{1}{2}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0}, \tag{23}$$

где U — потенциальная энергия системы.

Выражение для f мы уже вывели выше. Аналогичным путем определим g

$$g = \frac{\varepsilon^2}{2Dr_0^4}(n^2 + 3n - 4). \tag{24}$$

Следовательно

$$\bar{\delta} = \frac{r_0^2 DkT}{\varepsilon^2} \frac{(n^2 + 3n - 4)}{2(n-1)^2}. \tag{25}$$

Подставляя в это уравнение $T = 298°$, $n = 9$ и обычные значения и k, получим расчетную формулу

$$\bar{\delta} = 1{,}45 \cdot 10^{-3} r_0^2 D \, (r_0 \text{ в Å}). \tag{26}$$

Значения $\bar{\delta}$ для некоторых значений r_0 и D приведены в табл. 1. Эти данные показывают, что вряд ли можно ожидать применимости развиваемой теории к растворам с высокой диэлектрической проницаемостью.

Таблица 1

Среднее увеличение равновесного межионного расстояния в ионной паре, вызванное тепловыми колебаниями ионов

r_0, Å	$\bar{\delta}$, Å		
	$D = 2$	$D = 10$	$D = 50$
4	0,046	0,23	1,16
10	0,29	1,45	7,25

Уравнение (25) можно использовать для нахождения приближенного критерия полноты диссоциации электролитов в растворах. Для этого нужно уточнить, что мы подразумеваем под активированным комплексом AM*, т. е. дать определение критического расстояния r_0^*.

Критическим расстоянием будем считать такое, при котором энергия электростатического взаимодействия ионов равна тепловой энергии их колебаний относительно друг друга.

В упоминавшейся выше теории В. К. Семенченко принимается, что $Dr_0^* = {}^3/_2 kT$, т. е. электростатическая энергия приравнивается взаимной поступательной энергии ионов. Такое поступательное движение можно разложить на три составляющие: две, направленные по окружностям, описанным вокруг центра иона-партнера, и одну — по линии, соединяющей ионы. Учитывать следует только последнюю составляющую, так как

только она приводит к изменению межионного расстояния. Эта составляющая отвечает колебательному движению ионов в ионной паре.

Согласно известной теории теплоемкости Эйнштейна, на одну степень свободы колебательного движения приходится энергия

$$\frac{h\nu}{kT}\,\frac{kT}{e^{h\nu/kT}-1}\,.$$

Предположим, что между ионами действуют только кулоновские силы. Тогда

$$\frac{h\nu^*}{kT}\,\frac{kT}{e^{h\nu^*/kT}-1}=\frac{\varepsilon^2}{Dr_0^*}\,, \tag{27}$$

где D — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Частоты колебаний активированного комплекса должны быть весьма низки, поэтому $h\nu^* \ll kT$ и уравнение (27) превращается в

$$kT=\frac{\varepsilon^2}{Dr_0^*}\,, \tag{28}$$

откуда легко найти r_0^*:

$$r_0^*=\frac{\varepsilon^2}{DkT}\,. \tag{29}$$

Практически полная диссоциация должна наступать, когда удовлетворяется соотношение:

$$\bar{\delta}\geqslant {}^1/_2\,(r_0^*-r_0), \tag{30}$$

где под r_0 подразумевается межионное расстояние в ионной паре при 0°К. Выражая $\bar{\delta}$ по уравнению (25), r_0^* — по уравнению (29), получим уравнение для «критической диэлектрической проницаемости» растворителя, при которой наступает практически полная диссоциация 1—1-валентного электролита:

$$D_{\text{крит}}=\frac{\varepsilon^2}{4r_0kT}\,\frac{1}{b}\left(\sqrt{1+8b}-1\right), \tag{31}$$

где

$$b=\frac{(n^2+3n-4)}{2\,(n-1)^2}\,.$$

Таблица 2

«Критические» значения диэлектрической проницаемости, при которых наступает практически полная диссоциация электролитов

r_0, Å	3	3,9	5	10	15
$D_{\text{крит}}$	101	78	60,6	30,3	20,2

При $n=10$ и $T=298°$ K уравнению (31) отвечает расчетная формула

$$D_{\text{крит}}=\frac{303}{r_0}\quad (r_0 \text{ в Å}). \tag{32}$$

Вычисленные при помощи этой формулы значения $D_{\text{крит}}$ для нескольких r_0 приведены в табл. 2.

Эти данные, по-видимому, не противоречат опытным сведениям о поведении электролитов в растворах.

Следует подчеркнуть, что уравнение (31) является грубо приближенным, так как точность определения $\bar{\delta}$ по исходному уравнению (22) падает с ростом величины $\bar{\delta}$.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

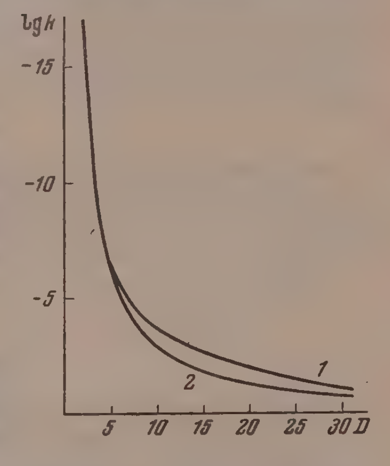
Для проверки уравнения (21) необходимы опытные данные по электропроводности какого-либо электролита в ряде растворителей, диэлектрическая проницаемость которых изменялась бы в широких пределах, охватывая область малых и средних значений D. Кроме того, нужно, что свободная энергия сольватации ионов и ионных пар была приблизительно постоянна во всех этих растворителях. Это возможно только, если в качестве растворителей взять смеси полярной и неполярной жидкостей.

Таблица 3

Проверка применимости уравнения (21) для растворов нитрата тетраизоамиламмония в смесях диоксана с водой

Вес. % H_2O	D	$-\lg K$ по [12]	K по [12]	a Å по [12]	r_0, Å по уравнению (21)
0,60	2,38	15,7	$2\cdot10^{-16}$	6,01	6,1
1,24	2,56	14,0	$1\cdot10^{-14}$	6,23	6,2
2,35	2,90	12,0	$1\cdot10^{-12}$	6,36	6,5
4,01	3,48	9,6	$2,5\cdot10^{-10}$	6,57	6,5
6,37	4,42	7,53	$3,0\cdot10^{-8}$	6,65	6,2
9,50	5,84	5,78	$1,65\cdot10^{-6}$	6,45	6,0
14,95	8,5	4,00	$1,00\cdot10^{-4}$	6,50	5,9
20,2	11,9	3,05	$9,00\cdot10^{-4}$	6,70	4,8
53,0	38,0	0,60	0,25	6,15	8,5

Имеется только одна работа, где такого рода система изучена достаточно подробно [17], в которой измерена электропроводность растворов нитрата тетраизоамиламмония в смесях диоксана и воды. Из этих данных Фуосс и Краус рассчитали [12, 23] значения констант диссоциации, используя уравнение Онзагера для электропроводности, выражение для термодинамической константы диссоциации и оценивая коэффициенты активности ионов при помощи теории Дебая — Хюккеля. Для нахождения значений эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении для растворов с малой диэлектрической постоянной применялось известное правило Вальдена о постоянстве произведения электропроводности на вязкость.



Зависимость логарифма константы диссоциации ионных пар от диэлектрической проницамости при $r_0 = 7$ Å: *1*—по формуле Бьеррума [4]; *2*—по уравнению (21)

Применяя теорию Дебая и Хюккеля для оценки коэффициентов активности, авторы безусловно вносили в вычисления большие ошибки. Поэтому следует считать найденные ими значения констант диссоциации верными только по порядку величин. Они приведены в четвертом столбце табл. 3.

В табл. 3 приведены межионные расстояния в ионной паре, вычисленные Фуоссом и Краусом [12] по формуле Бьеррума [см. уравнение (4)] и найденные нами по уравнению (21).

При значениях D, меньших 11,9, расчет по формуле (21) дает примерно постоянные величины r_0, практически совпадающие с величинами a, рассчитанными по уравнению Бьеррума.

При $D=38,0$ вычисленное значение r_0 слишком велико. Трудно сказать, является ли это следствием несовершенства уравнения (21), или недостаточной точности определения константы диссоциации (именно в области больших K погрешности в определении константы начинают сильно сказываться на величинах r_0 и a). Проверка приложимости теории к растворам в растворителях с еще большей диэлектрической проницаемостью невозможна, так как не существует метода экспериментального нахождения констант диссоциации солей в таких системах.

Для наглядного сравнения уравнения (21) с формулой Бьеррума на рисунке изображена рассчитанная по этим уравнениям зависимость $\lg K$ от D для $r_0=7\text{Å}$.

Из рисунка видно, что в области малых диэлектрических проницаемостей оба уравнения приводят практически к идентичным результатам. При больших значениях D уравнение Бьеррума дает меньшие величины K, чем уравнение (21).

Нам кажется, что физическая ясность всех стадий вывода развитой выше теории ассоциации ионов в ионные пары является преимуществом нашего подхода и позволяет наметить пути для построения более совершенных вариантов этой теории. Менее приближенная оценка статистических сумм вращательного движения, учет точного вида зависимости K от ν, изменения энергии сольватации ионов при ассоциации, поляризационного взаимодействия ионов и других факторов, по-видимому, помогли бы сделать теорию более точной.

Большую часть этих усовершенствований можно было бы пытаться ввести сейчас. Однако это кажется нам преждевременным из-за отсутствия в настоящее время экспериментального критерия адекватности теории.

Надежный критерий такого рода появится, когда будет разработан метод экспериментального определения межионных расстояний в ионных парах. Кроме того, необходимо развитие более совершенных способов расчета констант диссоциации электролитов в неводных средах и накопление систематических опытных данных по электропроводности растворов электролитов в смешанных растворителях в широком диапазоне значений диэлектрической проницаемости.

Выражаю глубокую признательность К. П. Мищенко за внимание к этой работе и ценные советы, акад. А. Н. Фрумкину за критические замечания.

ВЫВОДЫ

Предложен новый путь теоретического вычисления констант диссоциации ионных пар в растворах с различной диэлектрической проницаемостью, основанный на использовании закона Кулона и статистического выражения для констант равновесия.

Государственный институт прикладной химии
Ленинград

Поступила
25.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Блох, Пятая физико-химическая конференция, сообщения о научно-техн. работах в республике, вып. 27, 1930, стр. 6.
2. П. И. Вальден, Теория растворов в их исторической последовательности, НХТИ, 1921.
3. И. А. Каблуков, Современные теории растворов в связи с учением о химическом равновесии, Москва, 1891.
4. В. А. Кистяковский, Теория электролитической диссоциации Аррениуса и эволюция современной химии, КИЗ, АН, 1929.
5. В. Оствальд, История электрохимии, 1911.
6. А. Н. Саханов, Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916.
7. M. Eigen, E. Wicke, Journ. Phys. Chem., 58, 702, 1954.
8. O. Redliche, Monatsh. f. Chem., 86, 329, 1955.
9. В. К. Семенченко, Zs. phys. Chem., 112, 128, 1924 ЖРФ-ХО, ч. физ., 56, 541, 1925.
10. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, ОГИЗ, 1941.
11. N. Bjerrum, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Math-fys. Medd., 7, 3, 1926.
12. R. Fuoss, Ch. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 1019, 1933.
13. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, М., 1951.
14. А. И. Бродский, Современная теория растворов, ОНТИ, 1934.
15. Г. Фалькенгаген, Электролиты, ОНТИ, 1935.
16. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов ИИЛ, М., 1952.
17. Ch. Kraus, R. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 21, 1933.

. R. Fuoss, Chem. Rev., 17, 27, 1935.
. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, М., 1948.
. E. S. Rittner, Journ. Chem. Phys., 19, 1030, 1951.
. Honig, Mandel, Stitch, Townes, Phys. Rev., 96, 629, 1945.
. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
. R. Fuoss, Ch. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 476, 1933.

ON IONIC DISSOCIATION IN SOLUTIONS

I. THE FORMATION OF ION AIRS

A. I. Sukhotin (Leningrad)

Summary

With the aid of Coulomb's law a statistical expression has been derived for the onstant of association of ions into ionic pairs. The expression describes satisfactorily ie dependence of the dissociation constant of tetraisoamyl ammonium nitrate on the ielectric constant in dioxane-water solutions found by Fuoss and Kraus [17]. The advantage f this theory over Bjerrum's well-known theory of ionic association [11] lies in the physical earness of its basic principles and of the assumptions made in its derivation.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ Th^{4+} В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ТОРИЕМ

М. В. Смирнов и Л. Е. Ивановский

До недавнего времени были известны соединения только четырехвалентного тория. В связи с открытием заурановых элементов и дискуссией по вопросу их расположения в периодической системе Д. И. Менделеева были начаты исследования по соединениям тория низших валентностей.

В 1949 г. в печати появилось несколько сообщений [1—3] о получении йодидов и бромидов трех- и двухвалентного тория, а также хлорида трехвалентного тория. В 1951 г. была опубликована статья [4] по галоидным соединениям двух- и трехвалентного тория. В ней сообщается о получении и свойствах три- и дихлорида тория.

Трихлорид тория был получен синтезом из элементов, а также восстановлением тетрахлорида алюминием при 430° [5]. Он проявляет свойства сильного восстановителя: разлагает воду с выделением водорода, при нагревании взаимодействует со стеклом. Выше 630 °С трихлорид диспропорционирует с образованием дихлорида и тетрехлорида, который при этих температурах возгоняется из сферы реакции.

Синтез дихлорида из элементов был затруднен в силу его высокой реакционной способности, и поэтому он был получен термическим разложением трихлорида. При нагревании выше 670 °С дихлорид диспропорционировал, давая металлический торий и тетрахлорид, который улетучивался из сферы реакции.

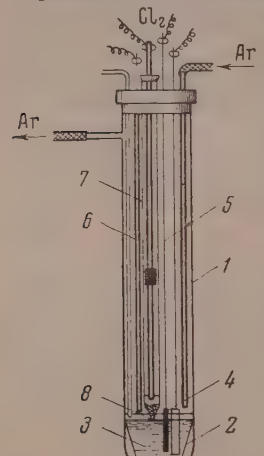


Рис. 1. Устройство ячейки. *1*—кварцевая пробирка; *2* —алундовый тигель; *3* —солевой расплав; *4* — металлический торий; *5* — токоподвод; *6* — индифферентный молибденовый электрод; *7*—хлорный электрод; *8* — асбестовая диафрагма; *9*—термопара

Можно было ожидать, что в смешанных хлоридных расплавах соединения тория низших валентностей относительно устойчивы в более широком интервале температур. С целью выяснения этого вопроса мы изучили взаимодействие металлического тория с расплавленной смесью хлоридов щелочных металлов и тория при 510—900°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уже предварительные опыты показали, что хлоридные расплавы, содержащие торий низших валентностей, весьма энергично взаимодействуют со всеми силикатными материалами (стеклом, фарфором, кварцем). Поэтому их нельзя было использовать для изготовления приборов. Наиболее пригодными оказались алундовые тигли, которые были предварительно обработаны металлическим калием в солевом расплаве при температуре 800° С. Калий восстанавливал силикатные примеси, но не затрагивал окиси алюминия. Обработанные таким способом тигли хорошо стояли в расплавах, содержащих субхлориды тория.

Опыты проводили в приборе, устройство которого схематически изображено на рис. 1. В широкую кварцевую пробирку помещали алундовый тигель, предварительно обработанный калием. В тигле находился расплав, представляющий эвтектическую смесь хлоридов лития и калия с добавкой 6—11 вес. % $ThCl_4$. Пробирка вставлялась

в массивный металлический блок, служивший термостатом. Он нагревался в электрической печи с автоматическим регулированием температуры. Требуемая температура поддерживалась постоянной в пределах $\pm 0{,}8$ °С. Ячейка была герметически закрыта и заполнена чистым аргоном, прошедшим специальную очистку от следов кислорода, азота и влаги воздуха.

Металлический торий в виде стерженька укрепляли на токоподводе из молибденовой проволоки и погружали в расплав. Количество металла более чем в два раза превышало потребное для восстановления всего тетрахлорида в ячейке до дихлорида. В расплав также помещали индифферентный металлический электрод, представлявший собой молибденовую проволоку, поверхность которого была тщательно очищена от окисной пленки. Потенциалы электродов измеряли потенциометром относительно хлорного электрода, устройство которого было описано ранее [6]. Электрод находился в отдельной кварцевой пробирке, не соприкасавшейся с расплавом, содержащим субхлориды тория. Электрический контакт осуществлялся посредством асбестовой диафрагмы в форме фитилька, который одним концом плотно закрывал небольшое отверстие в дне пробирки и препятствовал вытеканию из нее расплава, а другим концом касался электролита в алундовом тигле. Когда потенциалы электродов выравнивались и переставали меняться со временем, от расплава в алундовом тигле отбирали пробу, которую быстро охлаждали и анализировали на содержание тория.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех опытах вес металлического ториевого электрода уменьшался, а концентрация тория в солевом расплаве соответственно возрастала. При растворении в воде застывшего расплава, который охлаждался до комнатной температуры в атмосфере аргона, наблюдалось выделение водорода. Ход восстановления можно было наблюдать по изменению потенциалов электродов. Вначале потенциал молибденового электрода был значительно положительнее ториевого. По мере восстановления ионов Th^{4+} в расплаве потенциал первого становился более отрицательным, а второго более положительным. Со временем потенциалы электродов выравнивались и переставали меняться. Это происходило тем быстрее, чем выше была температура. В качестве иллюстрации на рис. 2 представлены результаты одного из опытов, проведенного при 840°С с расплавом, который содержал в исходном состоянии 1,4 вес.% $ThCl_4$.

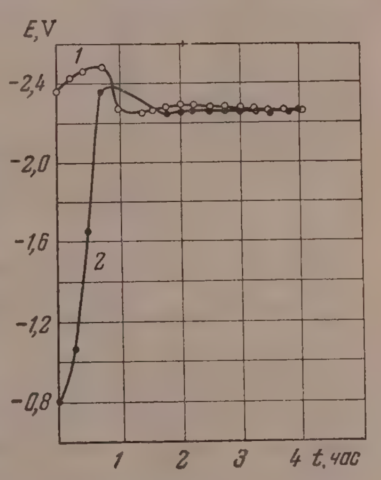


Рис. 2. Установление потенциалов. *1* — ториевого и *2* — индифферентного электродов

Анализы проб, которые брались после установления потенциалов, показали, что содержание тория в расплаве возрастает в два раза по сравнению с исходным и при дальнейшей выдержке остается неизменным. Следовательно, восстановление заканчивается на образовании двухвалентного тория согласно реакции:

$$Th + Th^{4+}\ (\text{расплав}) = 2Th^{2+}\ (\text{расплав}).$$

Во всех опытах потенциал ториевого электрода, по сравнению с молибденовым, менялся значительно меньше. Это обусловлено тем, что ионы Th^{2+} образуются и прежде всего накапливаются в слое расплава, непосредственно прилегающем к ториевому электроду, так что его потенциал с самого начала оказывается близким к равновесному. Потенциал же индифферентного (молибденового) электрода определяется отношением концентраций ионов тория высшей и низшей валентности в объеме расплава, которые вначале далеки от равновесных. Их равновесное отношение

устанавливается со временем за счет диффузии ионов Th^{4+} к поверхности ториевого электрода и обратной диффузии ионов Th^{2+} в объем расплава.

Потенциал ториевого электрода устанавливается тогда, когда выравниваются его равновесные потенциалы относительно ионов высшей и низшей валентности:

$$E_{Th/Th^{4+}} = E_{Th/Th^{2+}};$$

$$E_{Th/Th^{4+}} = E^0_{Th/Th^{4+}} + \frac{RT}{4F} \ln a_{Th^{4+}};$$

$$E_{Th/Th^{2+}} = E^0_{Th/Th^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Th^{2+}},$$

где $a_{Th^{4+}}$ и $a_{Th^{2+}}$ — активность Th^{4+} и Th^{2+} в расплаве. Как показали наши исследования, расплавы, содержащие не более 25 вес. % $ThCl_4$ (мольные доли тория не выше $2{,}2 \cdot 10^{-2}$), ведут себя как идеальные растворы. Следовательно, для таких расплавов вместо активностей можно оперировать мольно-долевыми концентрациями. При установившемся равновесии

t, °C	E, V	t, °C	E, V
510	2,532	657	2,379
520	2,520	665	2,378
564	2,488	700	2,384
590	2,469	730	2,292
594	2,459	897	2,269
640	2,373		

$$Th + Th^{4+} \text{ (расплав)} \rightleftarrows 2Th^{2+} \text{ (расплав)},$$

в расплаве достигается строго определенное для данной температуры соотношение концентраций Th^{4+} и Th^{2+}, которое можно найти из условия равенства потенциалов тория относительно этих ионов:

$$\frac{[Th^{2+}]^2}{[Th^{4+}]} = \exp \frac{4F}{RT} \left(E^0_{Th/Th^{4+}} - E^0_{Th/Th^{2+}}\right).$$

Ранее нами было найдено, что

$$E^0_{Th/Th^{4+}} = (-2{,}568 + 4{,}742 \cdot 10^{-4}\, T) \pm 0{,}009 \text{ V}$$

относительно хлорного электрода. Это позволяет вычислить концентрации Th^{4+} и Th^{2+}, зная величины равновесного потенциала теория в расплаве с определенной общей концентрацией его ионов при разных температурах. Отсюда легко найти температурную зависимость $E^0_{Th/Th^{4+}}$ и $E^0_{Th^{4+}/Th^{2+}}$, так как

$$E^0_{Th^{4+}/Th^{2+}} = 2E^0_{Th/Th^{4+}} - E^0_{Th/Th^{2+}}.$$

С этой целью нами были измерены равновесные потенциалы ториевого и молибденового электродов в полностью восстановленных хлоридных расплавах, содержащих в исходном состоянии 5,83 вес. % $ThCl_4$, при 510—897° С.

Результаты измерений представлены в таблице.

Экспериментальные точки соответствуют линейному уравнению:

$$\mathcal{E} = (3{,}239 - 9{,}11 \cdot 10^{-4}\, T) \pm 0{,}02 \text{ V}.$$

В это выражение наряду с искомой электрохимической разностью потенциалов входит противоположная по знаку термо-э.д.с. между молибденовым токоподводам к ториевому электроду и угольным токоподводам к хлорному электроду. Специально проведенные измерения показали, что она линейно меняется с температурой согласно уравнению:

$$\mathcal{E} = (-0{,}076 + 1{,}74 \cdot 10^{-5}\, T) \pm 0{,}0008 \text{ V}$$

Исключив термо-э. д. с., получаем для равновесных значений потенциалов электродов Th/Th^{4+}, Th/Th^{2+} и Th^{4+}/Th^{2+} выражение: $E = (-3{,}231 + 8{,}936 \cdot 10^{-4} T) \pm 0{,}02$ V относительно хлорного электрода.

Подставляя в уравнение равновесного электродного потенциала Th/Th^{4+} измеренные величины потенциалов ториевого электрода, находим температурную зависимость равновесной мольно-долевой концентрации Th^{4+} в расплаве, в котором общая мольная доля тория равна $8{,}94 \cdot 10^{-3}$:

$$\lg [Th^{4+}]_{равн} = 8{,}455 - \frac{13\,367}{T}.$$

В интервале 500—800° С равновесная мольно-долевая концентрация Th^{4+} возрастает примерно от 10^{-9} до 10^{-4}. Следовательно, практически весь торий в расплаве находится в виде Th^{2+}.

Константа равновесия реакции

$$Th + Th^{4+}\,(\text{расплав}) \rightleftarrows 2Th^{2+}\,(\text{расплав})$$

уменьшается при повышении температуры:

$$\lg \frac{[Th^{2+}]}{[Th^{4+}]^2} = -12{,}553 + \frac{13367}{T}.$$

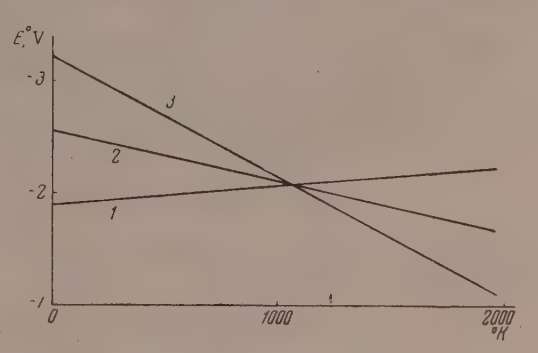


Рис. 3. Температурная зависимость электродных потенциалов: 1 — $E_{0\,Th^{4+}/Th^{2+}}$, 2 — $E_{0\,Th/Th^{4+}}$, 3 — $E_{0\,Th/Th^{2+}}$

Постоянная в термодинамическом уравнении равновесного потенциала электрода Th/Th^{2+} (расплав) получается равной

$$E^0_{Th/Th^{2+}} = -3{,}231 + 10{,}968 \cdot 10^{-4}\, T \text{ V},$$

а постоянная в термодинамическом уравнении равновесного окислительно-восстановительного потенциала Th^{4+}/Th^{2+} в расплаве

$$E^0_{Th^{4+}/Th^{2+}} = -1{,}905 - 1{,}484 \cdot 10^{-4}\, T \text{ V}$$

относительно хлорного электрода.

Температурная зависимость $E^0_{Th/Th^{4+}}$, $E^0_{Th/Th^{2+}}$ и $E^0_{Th^{4+}/Th^{2+}}$ представлена графически на рис. 3. Как видно, при равновесии:

$$Th + Th^{4+}\,(\text{расплав}) \rightleftarrows 2Th^{2+}\,(\text{расплав}),$$

ионы Th^{2+} будут преобладать в широком температурном интервале (примерно до 1060° К). Найденное в [4] диспропорционирование дихлорида до металла и тетрахлорида при температурах выше 670° С было вызвано сублимацией $ThCl_4$ из сферы реакции, которая смещала равновесие в сторону разложения.

Если предположить, что хлоридные расплавы ведут себя, как идеальные растворы вплоть до чистого расплавленного дихлорида тория, то изменение термодинамического потенциала при реакции его образования из элементов

$$Th\,(т) + Cl_2\,(г) = ThCl_2\,(ж)$$

получается равным

$$\Delta Z = -149000 + 32{,}80\, T \text{ кал/моль}.$$

Ранее нами было найдено, что для реакции образования из элементов жидкого тетрахлорида тория

$$\Delta Z = (-255700 + 51{,}75\, T) \pm 120 \text{ кал/моль}.$$

Отсюда изменение термодинамического потенциала для реакции восстановления тетрахлорида до дихлорида в жидкой фазе металлическим торием

$$Th\,(т) + ThCl_4\,(ж) = 2\,ThCl_2\,(ж),$$

$$\Delta Z = -21150 + 7{,}02\,T \ \textit{кал / моль}.$$

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие металлического тория с хлоридными расплавами (эвтектической смесью хлоридов лития и калия), содержащими в исходном состоянии 6—11 вес.% $ThCl_4$. Установлено, что при 500—900°С металл растворяется в расплаве за счет восстановления Th^{4+} до Th^{2+}.

2. Измерены при 510—897°С равновесные потенциалы ториевого и индифферентного молибденового электродов относительно хлорного электрода в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия, содержащей в исходном состоянии 5,83 вес.% $ThCl_4$. Найдено, что при достижении равновесия они становятся равными и меняются с температурой, согласно эмпирическому уравнению

$$E = (-3{,}231 + 8{,}936 \cdot 10^{-4}\,T) \pm 0{,}02\ \mathrm{V}.$$

Из опытных данных определена температурная зависимость константы равновесия реакции:

$$Th + Th^{4+}\,(расплав) \rightleftarrows 2Th^{2+}\,(расплав),$$

$$\lg \frac{[Th^{2+}]^2}{[Th^{4+}]} = -12{,}55 - \frac{13370}{T}.$$

3. Вычислены на основании экспериментальных данных температурные зависимости постоянных в термодинамических уравнениях для потенциалов равновесных электродных процессов:

$$Th - 2e \rightleftarrows Th^{2+}\,(расплав) \text{ и } Th^{2+}\,(расплав) - 2e \rightleftarrows Th^{4+}\,(расплав),$$

$$E^0_{Th|Th^{2+}} = -3{,}231 + 10{,}968 \cdot 10^{-4}\,T$$

и

$$E^0_{Th^{4+}|Th^{2+}} = -1{,}905 - 1{,}484 \cdot 10^{-4}\,T$$

относительно хлорного электрода сравнения.

4. Найдены приближенные выражения для изменения термодинамического потенциала при реакции образования жидкого дихлорида тория из элементов и реакции восстановления тетрахлорида до дихлорида в жидкой фазе металлическим торием:

$$Th\,(т) + Cl_2\,(г) = ThCl_2\,(ж),$$

$$\Delta Z = -149\,000 + 32{,}80\,T \ \textit{кал / моль};$$

$$Th\,(т) + ThCl_4\,(ж) = 2ThCl_2\,(ж),$$

$$\Delta Z = -21150 + 7{,}02\,T \ \textit{кал / моль}.$$

Уральский филиал
Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
5. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hayek a. T. Rehner, Exper., 5, 114, 1949.
2. J. S. Anderson a. R. W. M. D'Eye, Journ. Chem. Soc., Suppl. 2, 244, 1949.
3. E. Hayek, T. Rehner u. A. Frank, Chemiker. Ztg., 50, 161, 1949.
4. E. Hayek, T. Rehner u. A. Frank, Monatsh., 82, 575, 1951.
5. G. Jantsch., J. Homayr u. F. Zemek, Monatsh.., 85, 526, 1954.
6. М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгусв, Л. Е. Ивановский. Журн. физ. химии, 29, 774, 1955.

THE REDUCTION OF Th^{4+} IONS IN CHLORIDE MELTS BY METALLIC THORIUM

M. V. Smirnov, L. E. Ivanovskiĭ (Sverdlovsk)

Summary

A study has been made of the reaction between thorium and alkali chloride melts containing 6—11% by weight $ThCl_4$. It was shown that the metal dissolves in the melts at 500—900°C, reducing Th^{4+} to Th^{2+}. The thorium potential and the potential of an indifferent molybdenum electrode were measured against a chlorine electrode. On reaching a state of equilibrium between Th^{4+} and Th^{2+} in the melt and thorium these potentials become equal. Their dependence on temperature is expressed by the equation:

$$E = (-3.231 + 8.936 \times 10^{-4} T) \pm 0.02 \text{ V}.$$

Using the experimental data, the following expressions were obtained for the standard potentials and the equilibrium constant in the melt:

$$E^0_{Th/Th^{2+}} = -3.231 + 10.968 \times 10^{-4} T$$

$$E^0_{Th^{4+}/Th^{2+}} = -1.905 + 1.484 \times 10^{-4} T$$

$$\lg \frac{(Th^{2+})^2}{(Th^{4+})} = -12.55 - \frac{13.370}{T}.$$

Approximate expressions were found for the free energy changes of the following reactions:

$$Th_{(s)} + Cl_{2(g)} = ThCl_{2(l)} \quad \Delta Z = (-149{,}000 + 32.8T)\frac{cal}{mol}.$$

$$Th_{(s)} + ThCl_{4(l)} = 2ThCl_{4(l)} \quad \Delta Z = (-21{,}150 + 7.02\,T)\frac{cal}{mol}.$$

К МЕТОДАМ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

П. Г. Маслов

Как известно [1,3], величины термодинамических свойств органических соединений в газообразной и жидкой фазах с весьма хорошей точностью можно вычислять по формулам типа:

$$A = a_1 + a_2 z, \quad (1)$$

где A — величина интересующего свойства, a_2— его доля, приходящаяся на каждую из метиленовых групп, z — число метиленовых групп в линейной углеродной цепочке С—С—С и a_1— инкремент, характерный для каждого из гомологических рядов соединений. Ранее мы неоднократно высказывали мысль, что подобные закономерности действительны также для твердой фазы органических соединений [1]. В настоящей статье это предположение подтверждается на конкретном материале.

Действительно, в одной из работ Гросс, Веддингтон и др. [2] весьма точным методом на опыте определили теплоемкости девяти н-парафиновых углеводородов от октана до гексадекана в твердой и частично жидкой фазах в интервале от 12 до 300°K.

Путем анализа этих данных нам удалось установить, что молярные теплоемкости C_p твердых н-парафиновых углеводородов модификации А при фиксированной одинаковой температуре и давлении весьма точно подчинены закономерностям типа (1).

Однако, в отличие от газообразной и жидкой фаз, в твердой фазе имеются характерные особенности. Во-первых, единой формуле типа (1) с характерным одинаковым интекрементом a_1 подчинены не все представители н-парафинов (модификации А), как это имеет место в случае газообразной и жидкой фаз, но либо только с четным, либо только с нечетным числом атомов углерода в углеродной цепочке; при этом формулы для той и другой подгрупп *н*-парафинов отличаются лишь величиной инкремента a_1. По-видимому, такое своеобразие связано с различной симметрией молекул, содержащих четное и нечетное число атомов углерода, что приводит к образованию кристаллических решеток несколько различных модификаций. В табл. 1 представлены единые формулы для определения молярных теплоемкостей C_p твердых н-парафинов (кристаллическая модификация А) при различных фиксированных температурах. При указанных в табл. 1 температурах формулы позволяют находить молярные теплоемкости всех таких н-парафиновых углеводородов в твердой фазе, начиная с четвертого члена ряда ($n \geqslant 4$); возможно, что формулы приближенно будут верны и для $n=3,2$; однако для этого необходима проверка. Как следует из табл. 2, где приведены итоги наших расчетов для некоторых из н-парафинов при нескольких фиксированных температурах, предложенные единые формулы позволяют вычислять теплоемкости всех н-парафинов с $n \geqslant 4$ в весьма хорошем соответствии с новейшими весьма точными опытными их величинами, найденными в 1953 г. Гроссом и соавт. в [2]; наши данные практически точно совпадают с опытом в [2].

Нет сомнений, теплоемкости C_p, найденные по формулам табл. 1 для бутана, пентана, гексана, гептана, а также для гептадекана и более сложных н-парафинов при указанных температурах очень близки к истинным; насколько нам известно, для твердой фазы они получены нами впервые.

Таблица 1

Общие формулы для теплоемкостей C_p твердых н-парафинов для фиксированных температур в *кал/моль град*

T, °K	Молярная теплоемкость C_p		T, °K	Молярная теплоемкость C_p	
	$a_1 + a_2 n$ при $n = 2k + 1$	$a'_1 + a_2 n$ при $n = 2k$		$a_1 + a_2 n$ при $n = 2k + 1$	$a'_1 + a_2 n$ при $n = 2k$
12	0,4625+0,0425n	0,39 +0,0425n	90	5,912 +2,0825n	5,74 +2,0825n
13	0,6575+0,0475n	0,58 +0,0475n	95	5,985 +2,185n	5,75 +2,185n
14	0,790 +0,060n	0,690 +0,060n	100	6,1725+2,2725n	5,89 +2,2725n
15	0,9568+0,0712n	0,8456+0,0712n	110	6,49 +2,44n	6,18 +2,44n
20	1,78 +0,15n	1,68 +0,15n	120	6,87 +2,59n	6,53 +2,59n
25	2,6138+0,2542n	2,5496+0,2542n	130	7,25 +2,73n	6,88 +2,73n
30	3,2895+0,3855n	3,274 +0,3855n	140	7,507 +2,873n	7,124 +2,873n
35	3,780 +0,54n	3,77 +0,54n	150	7,9 +3,00n	7,45 +3,00n
40	4,1785+0,6965n	4,222 +0,6965n	160	8,332 +3,1225n	7,81 +3,1225n
45	4,335 +0,875n	4,32 +0,875n	170	8,845 +3,245n	8,19 +3,245n
50	4,585 +1,035n	4,59 +1,035n	180	9,618 +3,3475n	8,88 +3,3475n
55	4,80 +1,19n	4,79 +1,19n	190	10,63 +3,44n	9,69 +3,44n
60	4,89 +1,35n	4,88 +1,35n	200	12,05 +3,51n	10,89 +3,51n
65	5,125 +1,485n	5,10 +1,485n	210	13,302+3,618n	11,734+3,618n
70	5,27 +1,62n	5,20 +1,62n	220	13,570+3,84n	11,380+3,84n
75	5,26 +1,76n	5,13 +1,76n	230	15,10 +3,95n	12,63 +3,95n
80	5,492 +1,8725n	5,38 +1,8725n	240	17,815+4,075n	13,98 +4,075n
85	5,63 +1,99n	5,49 +1,99n	250	20,5325+4,0925n	17,09 +4,0925n

Примечание. z, n — число атомов углерода в линейной углеродной цепочке олекулы парафина. Формулы действительны при $z \geqslant 4$; k — 0, 1, 2, 3, . . . — ряд натуральных чисел.

Как вытекает из метода автора [1, 3], молярные теплоемкости C_p ля представителей других гомологических рядов органических соедиений в твердой фазе, например, для н-алкенов, н-алкинов, н-алкилбензолов, н-спиртов и т. д., также хорошо должны подчиняться закономерностям типа (1). При этом множитель a_2, представляющий собой долю еплоемкости, которая приходится на каждую из метиленовых групп CH_2 при соответствующих температурах, остается одинаковым для всех омологических рядов органических соединений. Например, при температуре 12°K молярная теплоемкость для представителей всех гомологических ядов органических соединений сходственного строения: н-алкенов, н алкинов, н-алкилбензолов и т. д., будет определяться по единым формулам ипа:

$$C_p = a_1 + 0{,}0425 \cdot z \qquad (\text{при } z = n = 2k + 1)$$

$$C_p = a'_1 + 0{,}0425 \cdot z \qquad (\text{при } z = n = 2k), \tag{2}$$

десь z — число метиленовых групп или число атомов углерода в линейой углеродной цепочке, a_1— инкремент, характерный для нечетных ленов $(2k+1)$ гомологических рядов, a'_1—для четных; при этом как a_1, ак и a_1' для различных гомологических рядов вполне определенны, о различны по величине.

Из всего изложенного выше явствует, что закономерности типа (2) меют место не только для теплоемкостей, но и вообще для всех термоинамических и некоторых других физических свойств органических соединений, для которых эти закономерности верны в жидкой и газообразой фазе.

Итак, уместно еще раз подчеркнуть, что для более быстрого изучения ермодинамических свойств органических соединений как в жидкой, ак и в твердой фазах необходимо широко пользоваться закономерностями ипа (1) [1, 3]. С учетом таких формул нет нужды изучать все члены

Таблица 2

Сравнение молярных теплоемкостей C_p твердых н-парафиновых углеводородов, вычисленных по формулам табл. 1 с опытными данными из [2]

T, °K	12		20		40		60		80		100		150		200		220		240	
н-парафиновый углеводород	Опыт [2]	Наш расчет	Опыт [2]	Наш расчет	Опыт [2]	Наш расчет	Опыт [2]	Наш расчет	Опыт [2]	Наш расчет	Опыт [2]	Наш расчет	Опыт [2]	Наш расчет	Опыт [2]	Наш расчет	Опыт [2]	Наш расчет	Опыт [2]	Наш расчет
Бутан		0,56		2,28		7,01		10,28		12,87		14,98		19,45		24,93				
Пентан		0,68		2,53		7,66		11,64		14,74		17,54		22,90		29,60				
Гексан		0,64		2,58		8,40		12,98		16,62		19,52		25,45		31,95				
Гептан		0,76		2,83		9,05		14,34		18,49		22,08		28,90		36,62				
Октан	0,75	0,73	2,91	2,88	9,76	9,79	15,69	15,68	20,34	20,36	24,08	24,07	31,58	31,45	39,19	38,97	Жидкая фаза			
Нонан	0,85	0,84	3,12	3,13	10.53	10,45	17,14	17,04	22,38	22,34	26,63	26,62	35,03	34,90	44,18	43,64	»	»		
Декан	0,81	0,82	3,18	3,18	11,18	11,19	18,38	18,38	24,08	24,10	28,60	28,61	37,47	37,45	45,86	45,99	50,06	49,78	55,32	54,73
Ундекан	0,93	0,93	3,43	3,43	11,84	11,84	19,74	19,74	26,09	26,09	31,17	31,17	40,90	40,90	50,66	50,66	55,81	55,81	Жидкая фаза	
Додекан	0,90	0,90	3,48	3,48	12,58	12,58	21,08	21,08	27,85	27,85	33,16	33,16	43,45	43,45	53,01	53,01	57,46	57,46	62,88	62,88
Тридекан	1,02	1,02	3,72	3,73	13,27	13,23	22,48	22,44	29,93	29,84	35,79	35,72	47,10	46,90	57,78	57,68	63,18	63,49	70,79	70,79
Тетрадекан	0,98	0,98	3,79	3,78	13,98	13,97	23,74	23,78	31,61	31,60	37,72	37,70	49,51	49,45	60,29	60,03	65,23	65,14	70,95	71,03
Пентадекан	1,08	1,10	4,03	4,03	14,72	14,63	25,14	25,14	33,62	33,58	40,28	40,26	53,10	52,90	64,95	64,70	70,47	71,17	77,49	78,94
Гексадекан	1,08	1,07	4,11	4,08	15.41	15,37	26,47	26,48	35,30	35,34	42,26	42,25	55,48	55,45	67,63	67,05	73,11	72,82	79,18	79,18
Гептадекан		1,18		4,33		16,02		27,84		37,21		44,80		58,90		71,72		78,85		87,09
Октадекан		1,16		4,38		16,76		29,18		39,08		46,80		61,45		74,07		80,50		87,33
Нонадекан		1,27		4,63		17,41		30,54		40,96		49,35		64,90		78,74		86,53		95,24
Эйкозан и т. д.		1,24		4,68		18,15		31,88		42,83		51,34		67,45		81,09		88,18		95,48
На группу CH_2		0,0425		0,1500		0,6965		1,3500		1,8725		2,2725		3,0000		3,5100		3,8400		50

омологических рядов и строение их молекул; для этого надо подробно сследовать лишь первые четыре представителя и один-два члена ряда числом метиленовых групп в линейной углеродной цепи С—С—С $z \geqslant 5$; сли знание интересующего свойства для начальных членов ряда необяательно, то вполне можно ограничиться всесторонним изучением одного-

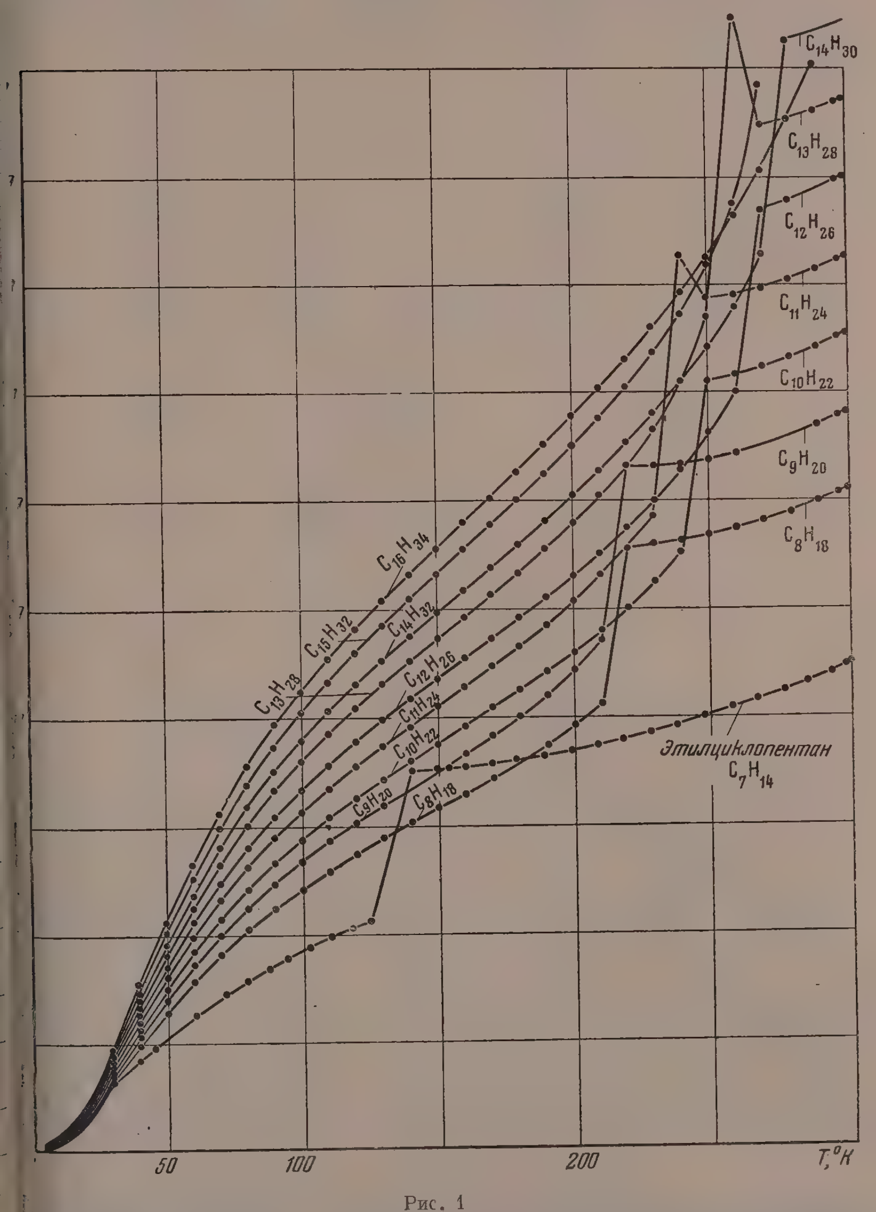


Рис. 1

ух соединений с $z \geqslant 5$. Свойства всех остальных представителей с $z \geqslant 5$ ределятся теоретически по формулам типа (1). Разумеется, в твердой зе два члена с $z \geqslant 5$ надо выбирать так, чтобы один из них был четный, другой — нечетный. Идя по такому пути, можно существенно сокраить затрачиваемые средства и силы.

Второй интересной особенностью твердых парафиновых углеводородов является то, что в точке перехода из твердой в жидкую фазу у нечетных членов ряда наблюдается аномальное увеличение теплоемкости, проходящее через максимум (рис. 1), между тем как у четных членов ряда

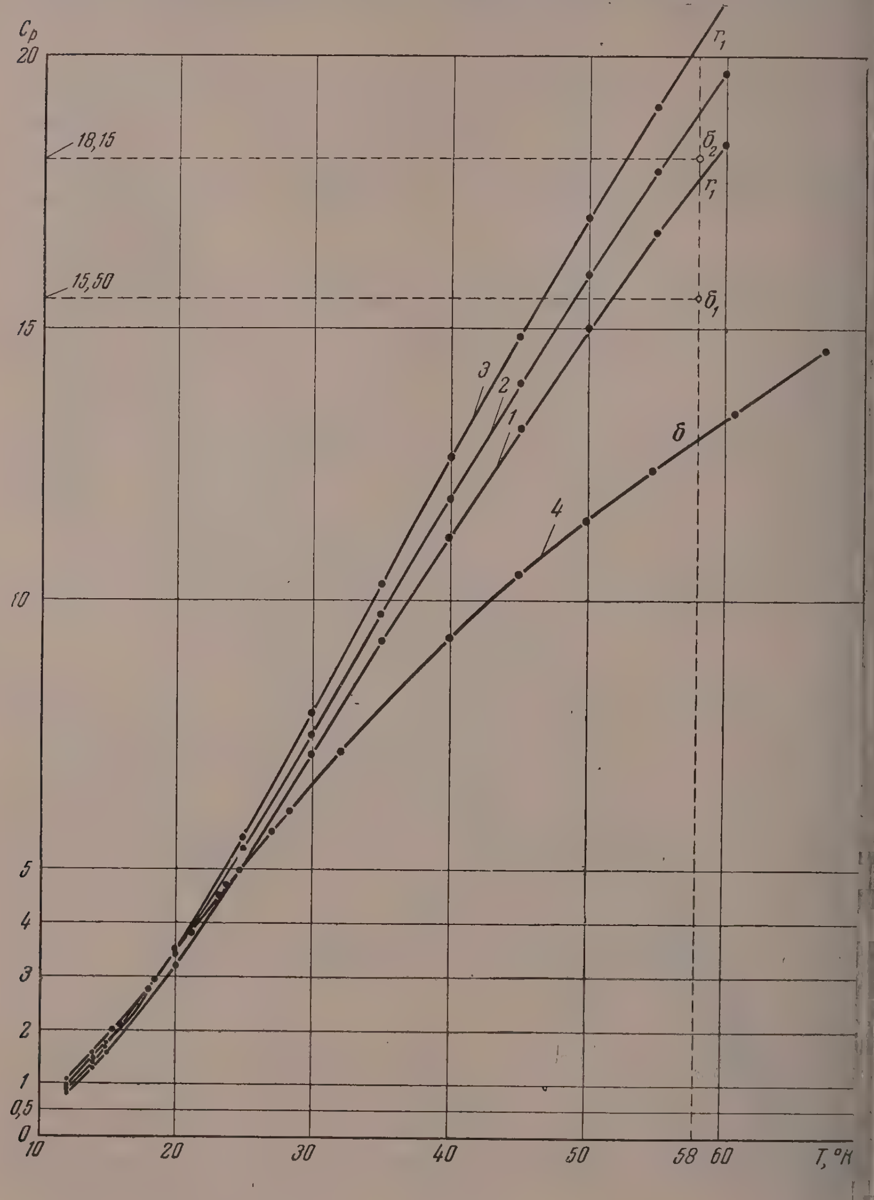


Рис. 2

н-парафинов этой аномалии нет. Характерно, что величина аномально[й] пика в точке перехода быстро увеличивается при переходе к более сло[ж]ным представителям с нечетным числом атомов углерода.

В заключение мы предлагаем весьма простой и одновременно достато[ч]но точный графический метод определения теплоемкостей C_p органич[е]ских соединений в твердой и жидкой фазах. Он аналогичен графическом[у]

методу для газообразных органических соединений [1, 6]. На рис. 2 и 3 нанесены графики зависимости $C_p = f(T)$ молярной теплоемкости от температуры для н-декана, н-ундекана и н-додекана; кроме того, изображена зависимость $C_p = \varphi(T)$ (кривая *4*) для этилциклопентана (модификация кристалла А), заимствованная из работы Гросса, Оливера и Хэфмена [7]; конечно, при наличии более удаленного от начала ряда представителя алкилциклопентанов лучше было бы построить зависимость $C_p = \varphi(T)$ для него, однако в случае алкилциклопентанов в газообразной фазе

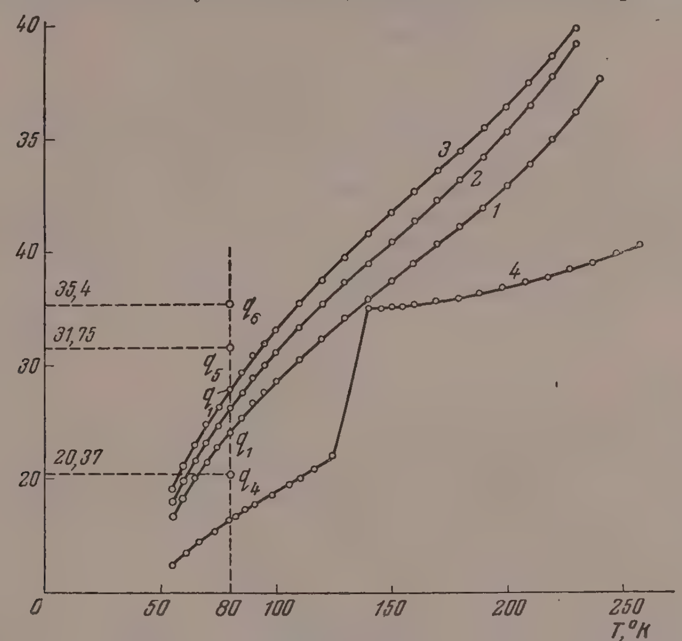


Рис. 3. *1* — Для теплоемкости *н*-декана, *2* — для *н*-ундекана, *3* — для *н*-додекана и *4* — для этилциклопентана

величины всех термодинамических свойств для этилциклопентана вычисляются с весьма хорошей точностью непосредственно по формулам вида (1). Поэтому разумно допустить, что и в твердой фазе будет сохраняться аналогичное положение; именно так мы и поступили.

Графически можно определять теплоемкости твердых и жидких н-алканов и н-алкилциклопентанов в довольно широком интервале температур от 0 до 298,16°K с весьма хорошей точностью. Для этого кривые рекомендуется строить в достаточно крупном масштабе.

Рассмотрим пример. Определим молярные теплоемкости н-октана, н-тетрадекана и н-гексадекана при 80°K. С этой целью в точке, отвечающей 80°K (рис. 3), на оси абсцисс восстановим нормаль до пересечения с кривыми. Затем из точки q_1 пересечения нормали с кривой *1* надо отложить отрезок q_1q_3 вниз по нормали один раз и вверх — три раза; наконец, из точек q_4, q_5 и q_6, восставив перпендикуляры к оси ординат, на последней легко найдем темплоемкости н-октана, н-тетрадекана и н-гексадекана равными 20,37, 31,60 и 35,40 *кал/моль град*, между тем как опыт дает 20,34; 31,61 и 35,3 *кал/моль град* соответственно [2].

Следует обратить внимание, что для нахождения молярных теплоемкостей н-парафинов, молекулы которых содержат нечетное число атомов углерода в линейной углеродной цепочке, отрезки нормалей, заключенных между кривыми *1* и *3*, следует откладывать от точки пересечения этой нормали с кривой *2* для ундекана.

Заметим, что при наличии данных (на рис. 2 и 3) можно нанести также зависимость $C_p = f(T)$ для представителей других классов органических соединений сходственного строения молекул.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что величины молярных теплоемкостей и, следовательно, других термодинамических свойств твердых органических соединений весьма хорошо подчиняются закономерностям типа (1).

2. Предложены единые формулы для определения молярных теплоемкостей C_p твердых н-парафинов при температурах, T°K: от 12 до 15 через 1°K, от 15 до 100°K через 5°K, от 100°K до 250 через 10°K.

При указанных температурах формулы позволяют вычислять молярные теплоемкости C_p практически для всех членов н-парафинов, начиная с н-бутана, с весьма хорошей точностью порядка 0,05—0,5%.

3. Предложен путь для быстрейшего и более рационального изучения термодинамических свойств органических соединений в твердой фазе.

4. Рассмотрен графический способ определения теплоемкостей C_p, в принципе, всех органических соединений. Точность метода достаточна для технических целей. В своей основе метод применим и для нахождения других термодинамических свойств органических веществ.

Поступила
15.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, Усп. химии, 25, 1069, 1956.
2. H. L. Finke, M. E. Gross, G. Waddington a. H. M. Huffman, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 333, 1953.
3. П. Г. Маслов, Журнал физ. химии 27, 237, 1953.
4. П. Г. Маслов, Журн. прикл. химии, 26, 388, 449, 543, 868, 1953.
5. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, publ. A. P. I. 1953
6. П. Г. Маслов, Журн. прикл. химии, 28, 330, 1955.
7. M. E. Gross, G. D. Oliver a. H. M. Huffman, Journ. Amer., Chem. Soc. 75, 2801, 1953

METHODS OF CALCULATING THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ORGANIC COMPOUNDS

P. G. Maslov (Leningrad)

Summary

The thermodynamic properties of organic compounds in the gaseous and liquid phases are known to be additive with respect to their methylene groups. The values for these properties can thus be found with the aid of formulas of the type:

$$A = a_1 + a_2 z$$

where A is the unknown property, a_1, the increment characteristic of the homologous series, a_2, the fraction of the property falling on each of the methylene groups of the C—C—C chain in the molecule and z, the number of methylene groups in the chain.

It was shown in this study that additivity of the thermodynamic properties with respect to the methylene groups holds also for the solid phase of organic compounds. But in this case there appears a number of specificities. Thus the thermodynamic properties of not all representatives of the *n*-alkane series obey formula I with a given a_1 increment, as in the gaseous or liquid states, the formula holding only for even or odd members, the difference being in the first term a_1. Apparently this difference is related to the difference in asymmetry between the odd and even membered compounds of the series.

The report further presents a graphical method for determining the heat capacities of organic compounds in the solid phase.

Finally the paper contains a large number of generalized formulas for determining the heat capacities of solid n-parafins at various given temperatures ranging from 12° K to 300° K at intervals of 10°K. The accuracy of the formulas is of the order of 0.05—0.5%.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ И ЭНЕРГИИ ОБМЕНА КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. Т. Давыдов и Р. З. Давыдова

При исследовании закономерностей ионного обмена на различных сорбентах обычно изучают влияние на адсорбцию таких факторов, как концентрация, объем действующего раствора, количества сорбента, pH среды и др. Влиянию же температуры на величину обмена ионов уделено крайне небольшое внимание.

Недостаточное количество экспериментальных и теоретических данных, посвященных этому вопросу, препятствует созданию правильного толкования этого случая адсорбции.

При изучении влияния температуры на адсорбцию из растворов Фрейндлих [1, 2], Гейне и Поляни [3] находили полную аналогию между закономерностями адсорбции молекул из растворов с газовой адсорбцией.

Н. А. Шилов и его школа [4—7] впервые указали на существование принципиальной разницы между этими двумя видами адсорбции. Они исходили из предположения, что на растворенное вещество оказывают влияние молекулы растворителя и поверхность твердого тела и что между адсорбентом и растворителем происходит конкуренция за обладание растворенным веществом. Развивая эту точку зрения, Л. К. Лепинь и Г. В. Страхова [8] показали, что адсорбция уксусной и муравьиной кислот на активированном сахарном угле с повышением температуры заметно уменьшается, а серной и соляной — увеличивается.

В. П. Мишин [9, 10], исследуя адсорбцию электролитов на березовом активированном угле при различных температурах, нашел, что величина адсорбции зависит не только от влияния на нее твердой фазы, но также и от температурного коэффициента растворимости вещества.

При работе с адсорбентами минерального происхождения было замечено, что влияние температуры на устойчивость адсорбированного равновесия сказывается в небольшой степени [11, 12]. Так, Е. А. Матерова [13] — при исследовании влияния температуры на константу обмена разновалентных катионов на глауконите, Мэджистед, Файерман, Мерби [14] — при адсорбции равновалентных катионов на монтмориллоните и И. З. Хаскес и Т. Н. Зеленина [15] — при изучении влияния температуры на обмен катионов на различных почвах нашли, что это влияние крайне мало. Изучая влияние температуры на величину адсорбции на синтетических смолах, Кунин и Майерс [16] и А. С. Смирнов [17] заметили, что это влияние сказывается в значительно большей степени, чем на минеральных сорбентах.

Учитывая теоретический и практический интерес этого случая адсорбции, мы считали целесообразным исследовать обменную адсорбцию кремневой кислоты на хлорид-ион при различных температурах и найти константы обмена для расчета энергии обмена указанных анионов, изменение свободной энергии системы и энтропии. Для расчета энергии обмена анионов $\Delta U = U_1 - U_2$, где ΔU представляет разность энергии связи первого и второго аниона с поверхностью адсорбента, необходимо знание констант обмена при различных температурах опыта, которые нами рассчитывались по уравнению обменной адсорбции Е. Н. Гапона [18], имеющего в линейной форме вид:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{K}{a_m} \frac{\sqrt{a}}{10000\, c_0 - a}, \qquad (1)$$

где a — количество десорбированного аниона в мг-эквивалентах на 100 *г* адсорбента; a_m— предельная адсорбция в мг-эквивалентах на 100 *г* адсорбента; c_0— первоначальная концентрация вытесняющего аниона в г-эквивалентах; K — постоянная.

Следовательно, при нанесении на график значений $y=1/a$, $x=\sqrt{a}/10\,000\,c_0-a$ мы должны получить изотерму адсорбции в виде прямой, при условии постоянства K, причем значение y при $x=0$ дает значение $1/a_m$ — отсекаемую на оси ординат величину, обратную предельной адсорбции.

Используя известное соотношение вант-Гоффа, мы получаем следующее значение для ΔQ:

$$\frac{d\ln K}{dT}=-\frac{Q}{RT^2}. \qquad (2)$$

После интегрирования и преобразования уравнение (2) приводится к виду:

$$\Delta Q=\frac{RT_1T_2(\ln K_1-\ln K_2)}{T_2-T_1}.$$

Так как в наших опытах давление и объем можно считать практически неизменными, то мы вправе приравнять энергию обмена к теплоте процесса, т. е. положить, что

$$\Delta Q=\Delta U. \qquad (3)$$

Пользуясь равенством (3), мы можем рассчитать изменение энтропии

$$\Delta U=\Delta F+T\Delta S. \qquad (4)$$

Изменения свободной энергии системы рассчитаны при помощи констант обмена, полученных опытным путем при 0, 25, 50, 75, 100°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор кремневой кислоты в качестве объекта исследования объясняется тем, что разработка методов удаления ее из технических вод имеет большое практическое значение, особенно с введением в практику котлов высоких параметров. Известно, что кремневая кислота растворяется в паре и селективно уносится с ним, отлагаясь на лопатках турбин, и загрязняет конденсат, поэтому не исключена возможность удаления ее при различных температурах как из конденсата, так и из других промышленных вод и растворов.

Аниониты Н и H_0, которыми мы пользовались для поглощения кремневой кислоты, синтезированы на кафедре пластмасс Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Методика проведения эксперимента сохранялась в основном та же, что и в предыдущих наших исследованиях [19], с некоторыми изменениями, вызванными спецификой обмена иона кремневой кислоты. Просушенные и просеянные через сито 0,2 *мм* аниониты насыщались кремневой кислотой из раствора Na_2SiO_3. Насыщение считалось законченным, когда концентрация исходного раствора силиката натрия равнялась концентрации выходного раствора. Навески просушенных и измельченных анионитов в количестве 1 *г* помещались в специальные колбы и заливались 100 *мл* раствора KCl в интервале концентраций от 0,05 до 1 *N*. При насыщении анионитов кремневой кислотой и при проведении опытов необходимо было учитывать влияние углекислоты воздуха на величину обмена кремневой кислоты. Для устранения влияния углекислоты опыты проводились в условиях максимальной изоляции от последней; кроме этого, исключалась возможность проникновения кремневой кислоты в раствор из стенок сосудов, в которых производилось исследование. Аналитические определения десорбированной кремневой кислоты проводились фотоколориметрическим методом на приборе Вента по прописи, предложенной Ф. Н. Носковым и В. М. Соколовой [20], в которой были учтены недостатки других методов, особенно в части замены применяемого ранее для анализа хлористого железа солью Мора.

Полученные величины десорбции кремневой кислоты при различных температурах в зависимости от концентрации вытесняющего аниона приведены в табл. 1 и 2. Значения величин предельной адсорбции a_m и постоянных K, а также энергетические данные обмена анионов при различных температурах приведены ниже в сводной табл. 3.

Таблица 1

Анионит $H_0 - SiO_3'' + Cl'$

c_0, концентрация вытесняющ. аниона, *г-экв*	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 0° C	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 25° C	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 50° C	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 75° C	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 100° C
1,00	25,7	29,1	38,6	45,8	47,6
0,75	26,6	27,7	37,7	44,5	46,5
0,50	25,4	25,6	36,2	43,3	45,5
0,25	25,0	20,8	31,5	39,1	41,7
0,10	16,7	15,4	23,3	30,4	33,4
0,05	11,6	—	18,9	21,6	26,3

Таблица 2

Анионит

c_0, концентрация вытесняющего аниона, *г-экв*	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 0° C	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 25° C	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 50° C	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 75° C	*a*, *мг-экв* на 100 *г* сорбента при 100° C
1,00	15,6	17,6	21,3	23,8	30,3
0,75	15,2	17,1	20,7	22,9	29,4
0,50	14,5	16,1	20,0	22,5	28,6
0,25	12,9	13,9	18,7	21,6	26,3
0,10	9,6	10,9	15,8	20,0	22,2
0,05	6,7	7,7	12,3	14,5	20,0

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные энергетические данные обмена анионов

t, °C	Анионит $H_0-SiO_3''+Cl'$					Анионит $H-SiO_3''+Cl'$				
	a_m	*K*	ΔU, *кал*	$-\Delta E$, *кал*	ΔS*, в энтроп. единиц	a_m	*K*	ΔU, *кал*	$-\Delta E$, *кал*	ΔS,* в энтроп. единицах
0	32,1±1,0	241±20	3463	2958	22,5	18,3±0,06	297± 0,6	5816	2982	30,8
25	32,5±0,4	141±6	214	3043	10,5	19 ±0,2	121± 5	444	2936	10,9
50	41,4±0,8	137±8	39	3278	9,9	22,7±0,3	114±12	2531	3059	16,7
75	51,6±0,9	137±9	4924	3351	22,9	24,7±1	86±17	3237	3073	17,5
100	50,5±0,5	85±4				30 ±2	63±15			

* Для расчета величины ΔS были взяты значения ΔF, отнесенные к середине интервала температур, которые были использованы при подсчете ΔU.

Из приведенных в таблицах опытных и расчетных данных видно, что термодинамическое уравнение изохоры вант-Гоффа приложимо к обмену анионов на синтетических анионитах, в результате чего представляется возможность расчета энергии обмена анионов.

Полученные значения энергии обмена анионов на синтетических анионитах во много раз превышают энергию обмена катионов на различных минеральных сорбентах и почвах. Исходя из этого, можно предположить, что влияние температуры на устойчивость равновесия обменной адсорбции в нашем случае сказывается в большей степени, чем при обмене катионов на указанных сорбентах. Из полученных данных видно, что изменение свободной энергии и энтропии не противоречат требованиям термодинамики, за исключением случая обмена при температуре 100° и особенно при температуре 0°. Наблюдаемое отклонение величин при этих температурах следует приписать тому, что в этих условиях исследованные системы не оставались гомогенными (в части действующего раствора),

так как не учитывалась возможность появления кристаллической фазы вблизи нуля и парообразной фазы вблизи 100° (отмеченные отклонения рассматриваемых данных при 100° сделаны на основании расчета изменений свободной энергии). Данные таблицы показывают, что между полученными при различных температурах величинами предельной адсорбции и изменением свободной энергии наблюдается закономерное соотношение, т. е. чем выше температура, тем переход ионов из твердой фазы будет большим, а следовательно, абсолютная величина изменения свободной энергии будет также возрастать, так как знак минус означает стремление к самопроизвольному переходу системы из одного состояния в другое.

ВЫВОДЫ

1. Исследована обменная адсорбция кремневой кислоты в статических условиях на синтетических анионитах в зависимости от температуры и найдено, что с повышением температуры величина десорбции кремневой кислоты увеличивается.

2. Экспериментально доказана приложимость термодинамического уравнения изохоры вант-Гоффа к обменным реакциям анионов на современных анионитах и найден способ определения энергии сорбции анионов.

3. Полученные значения изменения свободной энергии и энтропии не противоречат требованиям термодинамики, кроме случаев несоблюдения условий гомогенности вытесняющего раствора.

4. Из данных исследования видно, что с повышением температуры опыта до 100° при постоянной концентрации раствора вытесняющего аниона величина десорбции вырастает почти в два раза.

5. В целях экономии расходования реагентов и воды при регенерации отработанных анионитовых фильтров удаление кремневой кислоты лучше проводить при повышенной температуре, так как при этих условиях связь поглощенной кремневой кислоты с твердой фазой значительно ослабевает.

Государственный университет им. А. М. Горького
Сельскохозяйственный институт
им. В. В. Докучаева
Харьков

Поступила
19.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Freundlich, Zs. phys. Chem., 57, 446, 1907.
2. H. Freundlich Kapillar. Chem., I, 253, 1930.
3. Heyne u. Polanyi, Zs. phys. Chem.,(A), 132, 384, 1928.
4. Н. А. Шилов и Л. К. Лепень, Изв. Ломоносовского физико-химического общества, 1, тетрадь 1, 1919.
5. Н. А. Шилов и М. Л. Чепелевецкий, ЖРФ-ХО, 58, 1926, 1203.
6. Н. А. Шилов, К. В. Чмутов, Zs. phys. Chem., A. 148, 233, 1930 (a).
7. Н. А. Шилов, Тр. Российского научно-химического института, 2, 1, 1920.
8. Л. К. Лепинь и Г. В. Страхова, Колл. журн., 1, вып. 3, 1935.
9. В. П. Мишин и А. Н. Карпов, Колл. журн., 2, 306, 1936.
10. В. П. Мишин и Е. Е. Полочанская, Колл. журн., 2, 318, 1936.
11. Н. И. Горбунов, Поглотительная способность почв и ее природа, Сельхозгиз, 1948, стр. 177.
12. V. Rothmund, G. Kornfeld, Zs. anorg. Chem., 103, 129, 1918.
13. Е. А. Матерова, Уч. зап. ЛГХ, вып. 7, 79, 36, 1945.
14. O. Magisted, M. Kreman, B. Merby, Soil. Sci., 57, 371, 1944.
15. И. З. Хаскес и Т. Н. Зеленина, Физико-химия почв, Труды ВАСХНИЛ, вып. 2, 112, 1935.
16. Р. Кунин и Р. Майерс, Ионнобменные смолы, ИЛ, 1952, стр. 63.
17. И. Э. Апельцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье, А. С. Смирнов, Иониты и их применение, 1949, стр. 89.
18. Е. Н. Гапон, Почвоведение, 24, 190, 1934.
19. А. Т. Давыдов и Р. З. Давыдова, Тр. научно-исслед. ин-та химии ХГУ, 9, 216, 1951.
20. Ф. Н. Носков и В. Н. Соколова, Заводская лабор., 18, 176, 1952.

STUDY OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ADSORPTION AND THE EXCHANGE ENERGY OF SILICIC ACID

A. T. Davydov **and** ***R. Z. Davydova*** *(Kharkov)*

Summary

Investigation of the exchange adsorption of silicic acid on the anionites H and H_0 nder static conditions has revealed that with increase in temperature to 100° the de-orption increases almost twofold. The Vant Hoff equation for the isochor is applicable o the anion exchange on the synthetic anionites, permitting calculation of the anion xchange energy and the changes in free energy and entropy. The values obtained for these uantities are not in contradiction with the requirements of thermodynamics. The alues for the anion exchange energy obtained for the anionites H and H_0 exceed by many imes the exchange energy of cations on various mineral sorbents and soils.

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $MnWO_4$ И ВОЛЬФРАМАТОВ РЯДА $FeWO_4$—$(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ — $MnWO_4$

Ю. П. Симанов, Р. Д. Куршакова

Используемые в основном в промышленности естественные руды вольфрама — гюбнерит, вольфрамит и ферберит — представляют собой интересный объект для исследователя. В литературе имеются многочисленные указания на то, что все три указанные руды не являются индивидуальными вольфраматами, а представляют собой смешанные вольфраматы с переменным содержанием в нем железа и марганца $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$. Имея в виду близость положения железа и марганца в менделеевской таблице, а также близость их ионных радиусов и энергетических характеристик, можно было ожидать, что данные вольфраматы представляют собой твердые растворы замещения, в которых ионы железа и марганца взаимно могут замещать друг друга.

Описаны попытки синтетического получения аналогов природных фольфраматов. Гейтер и Форсберг [1], а также Цетноу [2] описывают получение $MnWO_4$, $FeWO_4$ и $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ путем спекания Na_2WO_4, $NaCl$ и $MnCl_2(FeCl_2)$. Для получения двойных солей $FeCl_2$ и $MnCl_2$ брались в различных соотношениях.

Однако метод спекания не дает уверенности в том, что полученные кристаллы вольфраматов однородны по составу во всем объеме.

В этом отношении метод получения из растворов имеет преимущество. Из-за легкой окисляемости двухвалентного железа все операции при получении вольфрамата железа, а также вольфраматов $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ должны проводиться в восстановительной атмосфере, например в атмосфере H_2. Прибор для получения вольфрамата двухвалентного железа в атмосфере водорода был описан Меерсоном [3]. Мы пользовались прибором, имеющим аналогичное устройство.

Вольфраматы $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ готовились путем сливания эквивалентных количеств растворов: Na_2WO_4 и раствора, содержащего соли Fe^{2+} и Mn^{2+}, взятых в нужных соотношениях. Все операции в этом случае также проводились в атмосфере очищенного водорода. Осадки промывались, сушились и прокаливались до постоянного веса в вакууме при температуре порядка 1000° С. Полученные таким путем вольфраматы были проанализированы нами на содержание в них W, Fe, Mn и O.

Анализ велся следующим образом: навеска вольфрамата сплавлялась с содой, плав выщелачивался водой. Вольфрам переходил в раствор в виде вольфрамата натрия, откуда он осаждался солянокислым раствором цинхонина и определялся весовым путем в виде WO_3.

Осадок, оставшийся после выщелачивания водой и содержащий все железо и марганец, растворялся путем обработки концентрированной соляной кислотой. Затем железо отделилось от марганца ацетатным способом и определялось в виде Fe_2O_3. Оставшийся в растворе марганец осаждался аммиаком в виде гидрата двуокиси, переносился на фильтр; последний вместе с осадком обрабатывался определенным объемом раствора соли Мора известной концентрации, избыток которой затем оттитровывался перманганатом калия.

Определение кислорода велось путем восстановления другой навески вольфрамата сухим водородом при повышенной температуре (900° С). Исходя из предварительных данных по восстановлению $FeWO_4$ [4] и $MnWO_4$ [5], можно было ожидать, что конечный продукт восстановления будет содержать W, Fe_7W_6 и MnO. Следовательно, при полном восстановлении препарат потеряет не весь кислород, часть его останется связанной с марганцем. По убыли веса навески вольфрамата можно вычислить состав анализируемого вольфрамата и сопоставить эти данные с результатами анализа на W, Fe и Mn.

Такое сопоставление проведено в табл. 1.

Таблица 1

Найденная по убыли веса вольфрамата при восстановлении молярная доля		Состав вольфрамата	Содержание в препарате по данным химического анализа в % от найденного по формуле		
железа (x)	марганца ($1-x$)		Fe	Mn	W
0,656	0,344	$(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$	98,4	98,6	99,1
0,410	0,590	$(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$	99,0	98,7	98,5
0,250	0,750	$(Fe_{0,25}Mn_{0,75})WO_4$	97,4	99,9	99,5

Представляло интерес изучить полученные вольфраматы рентгенографически. Имеющиеся в литературе данные [6—8] о постоянных a, b, c и β кристаллических решеток вольфраматов, как правило, относятся к природным минералам, не имеющим постоянного состава, и, кроме того, содержащим примеси окислов SiO_2, CaO, Nb_2O_5 и др. Лишь в работе Г. Н. Резухиной, Ю. П. Симанова и Я. И. Герасимова [4] приводятся постоянные a, b, c и набор межплоскостных расстояний для индивидуального $FeWO_4$. Нами был получен и рентгенографически изучен $MnWO_4$. Съемка велась на ионной трубке с железным анодом (асимметрическим способом) в рентгеновской камере РКУ-86 с диаметром кассеты 86 *мм*; толщина образца не превышала 0,2 *мм* (поправка на поглощение по Гадингу). В течение всего времени экспозиции снимаемый образец вращался. Условия проявления и сушки пленок были стандартизированы. Так как нами снимались не монокристаллы, а порошкограммы, то точное значение моноклинного угла β не могло быть нами установлено непосредственно из данных съемок. Мы его приняли равным даваемому Магнелли [6] $\beta = 89°07'$. Некоторые снимки произведены с примесью SiO_2 (кварц) в качестве стандарта. Нами найдены следующие значения для $MnWO_4$: $a = 4{,}823$ kX; $b = 5{,}757$ kX; $c = 4{,}985$ kX при $\beta = 89°07'$. В табл. 2 приводится набор межплоскостных расстояний для $MnWO_4$. Нами были

Таблица 2

Сравнение межплоскостных расстояний $MnWO_4$, измеренных по снимку и вычисленных из $a = 4{,}823$ kX; $b = 5{,}757$ kX; $c = 4{,}985$ kX; $\beta = 89°07'$

Интенсивность	Миллеровы индексы hkl	Вычислен. $d_в$	Измеренные по снимку $d_{изм}$	$d_в - d_{изм}$	Допустимая ошибка
3	010	5,758	5,750	+0,008	0,055
6	100	4,822	4,822	0	0,042
8	011	3,769	3,765	+0,004	0,023
7	110	3,697	3,693	+0,004	0,023
9—10	$11\bar{1}$	2,986	2,988	—0,002	0,015
9—10	111	2,953	2,945	+0,008	0,015
8—7	020	2,880	2,873	+0,007	0,013
7	002	$2{,}492_5$	2,490	$+0{,}002_5$	0,010
1	120	2,472	$2{,}469_5$	$+0{,}002_5$	0,009
3	200	2,411	2,409	+0,002	0,009
4	$10\bar{2}$	2,228	$2{,}229_5$	$-0{,}001_5$	$0{,}007_5$
6	102	$2{,}200_5$	$2{,}201_6$	—0,001	0,006
2	$11\bar{2}$	2,078	2,080	—0,002	0,006
3	211	2,042	2,046	—0,004	
4	211	2,020	2,016	+0,004	
4	030	1,919	$1{,}917_4$	$+0{,}001_6$	
4—5	022	1,884	1,882	+0,002	0,005
6	220	$1{,}848_5$	1,848	$+0{,}000_5$	
1	031	1,791	1,796	—0,005	

Таблица 2 (*продолжение*)

Интенсивность	Миллеровы индексы hkl	Вычислен. $d_в$	Измеренные по снимку $d_{изм}$	$d_в - d_{изм}$	Допустимая ошибка
8	130	1,783	1,780	+0,003	
4	122	1,748	1,752	—0,004	
4	$20\bar{2}$	$1,746_5$	1,741	$+0,005_5$	$0,004_5$
4	202	1,720	1,720	0	
1	300	$1,607_5$	1,607	$+0,000_5$	
1	013	$1,596_5$	1,597	$—0,000_5$	
5	$1\bar{1}\bar{3}$	$1,522_4$	1,526	$—0,003_6$	$0,003_5$
	301	1,523		—0,003	
2	113	1,509	1,508	+0,001	
2	$2\bar{2}\bar{2}$	1,493	1,492	+0,001	
3—2	$31\bar{1}$	1,485	1,486	—0,001	0,003
3	311	1,472	1,471	+0,001	
4—3	$1\bar{3}\bar{2}$	1,455	1,456	—0,001	
4	132	1,446	1,443	+0,003	
6	041	1,383	1,381	+0,002	
	$1\bar{2}\bar{3}$	1,384		+0,003	
2	123	1,374	1,371	+0,003	
2	$3\bar{0}\bar{2}$	1,360	1,359	+0,001	
2	302	1,342	1,344	—0,002	
3—4	141	1,328	1,328	0	
2	$2\bar{3}\bar{2}$	1,292	1,294	—0,002	$0,002_5$
2—3	232	1,281	1,278	+0,003	
2	004	1,246	1,247	—0,001	
	042	$1,246_4$		$—0,000_6$	
4	330	1,232	1,232	0	0,002
2—4	$3\bar{2}\bar{2}$	1,230	1,227	+0,003	
5	102	$1,200_5$	1,201	$—0,000_5$	
	$2\bar{4}\bar{1}$	1,202		+0,001	
3—4	241	1,197	1,197	0	
1	$4\bar{0}\bar{1}$	1,176	1,175	+0,001	
2	401	1,168	1,168	0	
2	050	$1,151_5$	1,153	$—0,001_5$	
	$4\bar{1}\bar{1}$	1,152		—0,001	
3—4	411	$1,144_4$	$1,144_8$	$—0,000_2$	
4	051	1,122	1,121	+0,001	
	151	1,120		—0,001	
3	$3\bar{3}\bar{2}$	1,110	1,111	—0,001	
4	332	$1,099_5$	1,099	$+0,000_5$	$0,001_5$
3—4	$42\bar{1}$	1,089	1,089	0	
3	214	$1,080_7$	1,080	$+0,000_7$	
2	$3\bar{2}\bar{3}$	1,079	1,078	+0,001	
2—3	323	1,065		+0,001	
	$1\bar{4}\bar{3}$	$1,063_5$	1,064	$—0,000_5$	
3	143	1,059	1,058	+0,001	$0,001_5$
3	034	1,045	1,044	+0,001	0,001
2—3	224	1,028	1,026	+0,002	
4	$1\bar{5}\bar{2}$	1,023	1,023	0	0,001
2—3	430	1,021	1,021	0	
	$4\bar{2}\bar{2}$	1,021		0	
3	152	1,020	1,019	+0,001	
1	422	1,010	1,008	+0,002	
4—5	431	$0,997_6$	$0,996_8$	$+0,000_8$	
	005	$0,996_9$		$+0,000_1$	
2	342	$0,988_7$	$0,987_7$	+0,001	

Примечание. Допустимая ошибка вычислена в предположении, что положение линий определялось с ошибкой $\pm 0,1$ *мм*.

Таблица 3

Вещество	a, kX	b, kX	c, kX	β	v= abc·sinβ
$MnWO_4$	4,823	5,757	4,985	89°07′	138,4
$(Fe_{0,25}Mn_{0,75})WO_4$	4,793	5,730	4,980	89°10′	136,8
$(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$	4,782	5,720	4,975	89°18′	136,1
$(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$	4,774	5,712	4,972	89°25′	135,6
$FeWO_4$*	4,722	5,691	4,951	90°	133,0

* Данные для $FeWO_4$ взяты из статьи [4].

яты также рентгенограммы трех синтезированных волфраматов соства $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$, $(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$ и $(Fe_{0,25}Mn_{0,75})WO_4$*. Значения a,b,c β для них находились путем подбора hkl и решения системы из четых уравнений:

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}\pm\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta},$$

ля линий с различными hkl.

Индексы hkl для указанных вольфраматов в основном повторяют ковые для индивидуальных вольфраматов железа и марганца. В табл. 3

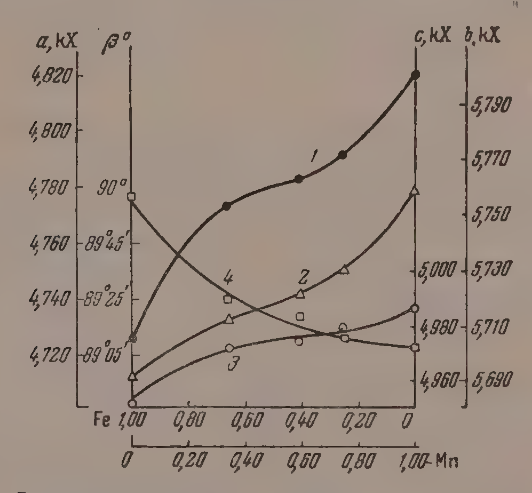


Рис.1. Зависимость постоянных a, b, c и β кристаллических решеток вольфраматов $(Fe_x Mn_{1-x})WO_4$ от отношения $x/(1-x)$. 1 — изменение «a», 2—изменение «b», 3—изменение «c» 4—изменение «β»

риводятся значения a, b, c и β, а также объема элементарной ячейки для льфраматов.

Следует отметить,что изучение рентгенограмм этих вольфраматов было трудпено большой близостью структур $FeWO_4$ и $MnWO_4$.Предварительно нами была снята рентгенограмма тесной механической смеси индивиуальных вольфраматов железа и марганца. Было найдено несколько ар разделяющихся линий. Эти линии принадлежали к числу довольно нтенсивных, оцениваемых в десятибалльной шкале в 6—9 баллов. На

* При помощи рентгеновского анализа нами было также показано, что при прокаливании стехиометрической смеси $Fe_2O_3+2WO_3$ при 1000—1100° С в течение 50—) час. реакция соединения проходит до конца с образованием $FeWO_4$.

снимках же вольфраматов $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ подобных пар линий нами обнаружено не было.

Рис. 1 и 2 дают графическое изображение полученных данных. Кривые имеют довольно своеобразный вид, напоминающий букву S с перегибом при 40—60% (молярных) содержания Fe(Mn) в вольфрамате. Причину подобного явления выяснить пока не удалось.

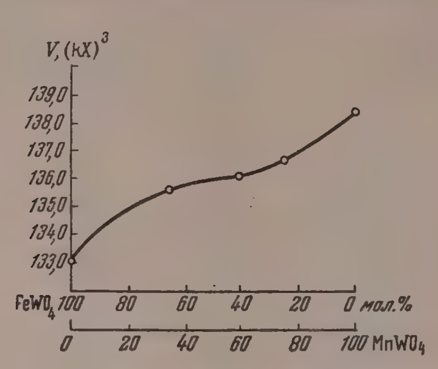


Рис. 2. Кривая изменения объемов элементарной ячейки для вольфраматов $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы двойные вольфраматы следующих составов $(Fe_{0,25}Mn_{0,75})WO_4$, $(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$ и $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$.
2. Проведен химический анализ полученных продуктов.
3. Определены постоянные решетки индивидуального $MnWO_4$.
4. Определены постоянные кристаллических решеток двойных вольфраматов и найдена (графически) их зависимость от химического состава.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 7. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Geuther, E. Forsberg, Liebig. Ann., **120**, 270, 1861.
2. Zettnow, Pogg. Ann., **130**, 16, 240, 1867.
3. Т. А. Меерсон, Журн. прикл. химии, 4, 201, 1931.
4. Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Я. И. Герасимов, Журн. физ. химии, 25, 305, 1951.
5. Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морозова, Журн. физ. химии, 25, 93, 1951
6. Magnelli, Westgren, Zs. anorg. Chem., **238**, 268, 1938.
7. Болдырев, Михеев, Ковалев, Дубинина, Рентгенометрический определитель минералов, ч. 1, 1938.
8. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950.

SYNTHESIS AND X-RAY ANALYSIS OF $MnWO_4$ AND OF TUNGSTATES OF THE SERIES $FeWO_4$—$(Fe_xMn_{1-x})WO_4$—$MnWO_4$

***Yu. P. Simanov* and *R. D. Kurshakova* (Moscow)**

Summary

Binary tungstates of the following composition have been synthesized and subject to chemical analysis: $(Fe_{0.25}Mn_{0.75})WO_4$, $(Fe_{0.41}Mn_{0.59})WO_4$ and $(Fe_{0.66}Mn_{0.34})WO_4$. T lattice constants have been determined of the individual $MnWO_4$ and of the binary tun states and the dependence of the latter on the chemical composition has been determin by a graphical method.

РАВНОВЕСИЕ ВОЛЬФРАМАТА МЕДИ С ВОДОРОДОМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $CuWO_4$

И. А. Васильева, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, Т. Н. Резухина

Настоящая статья является продолжением серии опубликованных анее результатов работ [1—3] по восстановлению вольфраматов двух-алентных металлов водородом с целью получения их термодинамических ıрактеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

М е т о д и с с л е д о в а н и я и а п п а р а т у р а. Как и в предыдущих ра-ıтах, мы пользовались циркуляционным методом исследования гетерогенных равнове-ıй. Циркуляция газа в системе осуществлялась при помощи циркуляционного поршне-ıго насоса двойного действия с клапанами. Реакционное пространство насыщалось ıрами воды, поступающими из сатуратора, помещенного в ультратермостат. Необ-ıдимый для реакции восстановления водород получался электролизом 20%-ного рас-ıора NaOH. Восстановление препарата проводилось в кварцевом реакторе, помещен-ıм в платиновую печь. Отсчет давления осуществлялся по шкале ртутного или мебран-ıго манометров. Точность определения $K_p = p_{H_2O}/p_{H_2}$ колебалась от 1 до 3% в зависи-ıсти от величины константы равновесия и условий проведения опыта. Валовой химиче-ıий состав препарата, которому соответствовала найденная величина K_p, вычислялся ı убыли его веса после опыта, а фазовый состав определялся рентгенографически. ıнтгенограммы снимались по методу Дебая в камере диаметром 86 *мм* на медном аноде. Более подробно метод исследования и аппаратура описаны в статьях [1, 4].

П о л у ч е н и е и а н а л и з в о л ь ф р а м а т а м е д и. Вольфрамат ıди синтезировался тремя способами.

По методу Антона [5] $CuWO_4$ был получен при добавлении вычисленного количества ıижды перекристаллизованного $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ к нормальному раствору K_2WO_4. Воль-ıамат меди осаждался в виде светло-зеленого порошка, который при нагревании при-ıретал желто-коричневый цвет вследствие потери воды. При замене K_2WO_4 на Na_2WO_4 ıпадали поливольфраматы меди. Исходный K_2WO_4 был получен прокаливанием при ı0° С в течение 12 час. вычисленных количеств предварительно очищенного K_2CO_3 ı $WO_3 \cdot WO_3$ получался осаждением азотной кислотой из раствора Na_2WO_4 и очищался ıрекристаллизацией в виде паравольфрамата аммония, а затем вновь осаждался кис-ıтой и прокаливался при 800° С в течение 5—6 час.

По методу, описанному в [6], вольфрамат меди получался сплавлением при 800°С ıеси безводных $CuCl_2$ и Na_2WO_4 с избытком NaCl. Сплав промывался водой, и кристал-ı отсасывались на воронке Бюхнера. Просушенный $CuWO_4$ представлял собой очень ıлкие кристаллы светло-коричневого цвета.

По методу Таммана [7] вольфрамат меди был получен спеканием в течение 12 час. ıвимолекулярных количеств WO_3 и CuO при температуре 700—800° С. WO_3 был получен ıшеописанным способом, а CuO — прокаливанием очищенного нитрата меди в пла-ıновой чашке. После прокаливания тонко-растертой смеси WO_3 и CuO образовывался ıWO_4 в виде темно-фиолетовых игольчатых кристаллов, которые после продолжи-ıльного растирания приобретали темно-коричневый цвет.

А н а л и з. Вольфрамат меди, полученный указанными выше тремя способами, ıследовался рентгенографически. Были сняты порошковые рентгенограммы образцов ı камере с диаметром 57 *мм*. Трубка имела кобальтовый анод. Результаты исследова-ıя показали, что все препараты содержат только одну фазу. Был проведен также хими-ıский анализ препаратов на медь и вольфрам. С этой целью навеска $CuWO_4$ разлага-ıсь по методу Гиллебрандта [8] кипящими концентрированными соляной и азотной ıслотами. WO_3 определялся весовым путем после переосаждения, а медь в фильтрате — ıектрохимически.

Результаты анализа всех препаратов отвечали с точностью до 1% формуле $CuWO_4$.

Ф и з и к о - х и м и ч е с к и е с в о й с т в а $CuWO_4$. Нормальный ıльфрамат меди представляет собой кристаллический порошок коричне-ıго цвета. Около 750° С $CuWO_4$ спекается в темно-фиолетовую массу,

в пустотах которой находятся длинные игольчатые кристаллы. Температура плавления $CuWO_4$ 930° С. При прокаливании в вакууме $CuWO_4$ обладает заметной летучестью. Разложения вольфрамата меди при этом не наблюдается, так как рентгенограммы прокаленных в вакууме и на воздухе препаратов совершенно идентичны.

Нами было определено давление насыщенного пара вольфрамата меди эффузионным методом Кнудсена в интервале температур 1098—1181,3° К. Опыты проводились в камере из тантала с отверстием в танталовой диафрагме $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ *см*². Точность определения давления насыщенного пара $CuWO_4$ составляла $\pm 3 \div 5\%$.

Таблица 1

Давление насыщенного пара $CuWO_4$

T, °К	$p \cdot 10^3$, *мм* рт. ст.	
	опытн.	вычисл.
1098	5,97	5,96
1123	6,60	6,77
1145,5	7,60	7,55
1181,3	8,91	8,91

Опытные данные представлены в табл. 1.

Методом наименьших квадратов из полученных данных было выведено уравнение зависимости * $\lg p$ от $1/T$:

$$\lg p = -\frac{2714{,}1}{T} + 0{,}2474.$$

Отсюда ΔH возгонки $CuWO_4$ равняется 12 416 *кал/моль*.

Поскольку в литературе нет данных о параметрах решетки вольфрамата меди, нами была получена серия рентгенограмм качания на двухкружной рентгеновской камере РКОП. Так как находящиеся в нашем распоряжении монокристаллы не могли быть ориентированы надлежащим образом на оптическом гониометре, вывод осей кристалла вдоль оси качания осуществлялся при помощи построения гониостереографических проекций по предварительно полученным лауэграммам. Результаты расчетов показали, что соединение $CuWO_4$ имеет моноклинную решетку со следующими параметрами: $a = 4{,}69$ kX; $b = 4{,}88$ kX; $c = 5{,}82$ kX; $\beta = 88°$.

Для подтверждения правильности рентгенографического определения параметров решетки соединения нами был определен пикнометрическим методом удельный вес вольфрамата меди. В качестве пикнометрической жидкости была взята бидистиллированная вода. Было найдено, что плотность $CuWO_4$

$$D_{20}^{20} = 7{,}80.$$

Относительная ошибка определения удельного веса, вычисленная по формуле В. В. Карандеева и А. Е. Ферсмана [9], составляет 0,3%.

В о с с т а н о в л е н и е в о л ь ф р а м а т а м е д и в о д о р о д о м. Равновесное восстановление $CuWO_4$ водородом характеризуется очень высокими K_p (порядка 50 при 750° С) на первой стадии восстановления. Кроме того, $CuWO_4$ начинает спекаться около 750° С. Поэтому измерение равновесий при высоких температурах затруднено. В то же время при температурах ниже 600° С равновесие восстановления на последних стадиях достигается очень медленно.

Исходя из этого, исследование равновесия $CuWO_4 + H_2$ проводилось нами в двух интервалах температур. Первая стадия восстановления $CuWO_4$ водородом исследовалась при низких температурах в интервале 305—488° С после небольшого восстановления $CuWO_4$ при высоких температурах, которое было необходимо для устранения повышенной активности препарата и для получения тех же продуктов восстановления, что и при высоких температурах. Последующие стадии восстановления вольфрамата меди проводились в интервале температур 661—750° С.

Рентгенографическое исследование продуктов восстановления $CuWO_4$

* Точность охвата средних опытных величин $\pm 3\%$.

а первой стадии восстановления как при низких, так и при высоких емпературах показало присутствие наряду с $CuWO_4$ одних и тех же проежуточных продуктов восстановления, а именно: $WO_{2,90}$ и Cu. Это позволило экстраполировать данные для K_p от низких температур к интервалу 61—750° С и выше. На других стадиях восстановления $CuWO_4$ рентгенографически были найдены окислы $WO_{2,90}$; $WO_{2,72}$ и WO_2 с межплоскотными расстояниями, приведенными в статье [4]. Конечными продуктами восстановления являются Cu и W.

Рассмотрев данные рентгенографического анализа и данные по констанам равновесия, представленные в табл. 2, мы пришли к выводу, что вос-

Таблица 2

онстанты равновесия восстановления $CuWO_4$ водородом с оценкой в процентах, читывающей постоянство температуры печи, сатуратора и другие факторы, сопровождающие опыт

начение n $CuWO_n$	Температура печи, °С	Температура сатуратора, °С	Величина $K_p = p_{H_2O}/p_{H_2}$	Оценка точности K_p, %	Значение n в $CuWO_n$	Температура печи, °С	Температура сатуратора, °С	Величина $K_p = p_{H_2O}/p_{H_2}$	Оценка точности K_p, %
3,81	305,3	23,00	10,5	3	2,78	760	23,00	4,85	1
3,90	431,9	24,70	19,5	3	2,76	760	23,05	3,32	2
3,40	450	23,00	20,5	3	2,74	760	23,06	2,03	1—2
3,95	488,3	24,70	23,3	3	2,54	760	23,05	0,926	3
2,90	692	23,00	5,11	3	2,34	750	23,00	1,10	1,5—2
2,88	692	23,00	2,78	1	2,00	750	23,00	0,831	1
2,74	692	23,00	2,73	1	1,96	750	23,00	0,484	1
2,67	692	23,00	1,24	1	1,50	750	23,00	0,235	0,5
2,66	692	23,00	2,33	1,5	1,0	750	23,00	0,132	3—4
2,60	692	23,00	0,89	3	0,1	750	23,00	0,181	1,5—2
2,34	692	23,00	0,965	2	2,92	661	24,75	2,37	2
2,08	688	24,75	0,99	1	2,80	661	24,75	1,90	1
2,06	692	23,00	0,415	1	2,33	661	1	0,866	1
1,70	692	23,00	0,136	2	2,17	661	1	0,887	2
0,6	692	23,00	0,1750	1	0,2	661	1	0,1417	0,5
2,83	750	23,05	4,70	2					

тановление водородом в интервале 661—750° С проходит в четыре стадии. а рис. 1 изображены изотермы восстановления $CuWO_4$.

Уравнения реакций для каждой из стадий могут быть записаны слеующим образом (на один моль водорода):

$$^{10}/_{11}CuWO_4 + H_2 = {^{10}/_{11}}Cu + {^{10}/_{11}} WO_{2,90} + H_2O; \quad (1)$$

$$^{50}/_9 WO_{2,90} + H_2 = {^{50}/_9} WO_{2,72} + H_2O; \quad (2)$$

$$^{50}/_{36} WO_{2,72} + H_2 = {^{50}/_{36}} WO_2 + H_2O; \quad (3)$$

$$^{1}/_2 WO_2 + H_2 = {^{1}/_2} W + H_2O. \quad (4)$$

етодом наименьших квадратов для первой стадии восстановления было ыведено уравнение зависимости

$$\lg K_{p,\,1} = -\frac{844,7}{T} + 2,4815.$$

а рис. 2 изображена прямая зависимости $\lg K_{p,\,1} = f(1/T)$. Сравнение контант равновесий для восстановления окислов вольфрама с константами авновесия для восстановления WO_3 наряду с рентгенографическим иседованием показало, что вторая, третья и четвертая стадии восстановления $CuWO_4$ являются, по существу, стадиями восстановления окислов ольфрама водородом. Присутствующая на этих стадиях медь не влияет а равновесие восстановления окислов вольфрама.

В табл. 3 представлено сравнение K_p для реакции восстановления uWO_4 и WO_3 водородом при 750° С.

Поскольку отклонение средних значений констант равновесия вос становления $CuWO_4$ соответствующих значений констант равновесия вос становления окислов вольфрама водородом лежит в пределах ошибо опыта, мы воспользовались уравнениями зависимости $\lg K_p = f(1/T)$ дл восстановления окислов вольфрама, приведенными в нашей стать [4], для второй, третьей и четвертой стадий восстановления $CuWO_4$

$$\lg K_{p,\,2} = -\frac{4508,5}{T} + 5,1086;$$

$$\lg K_{p,\,3} = -\frac{904,83}{T} + 0,90642;$$

$$\lg K_{p,\,4} = -\frac{2325}{T} + 1,650.$$

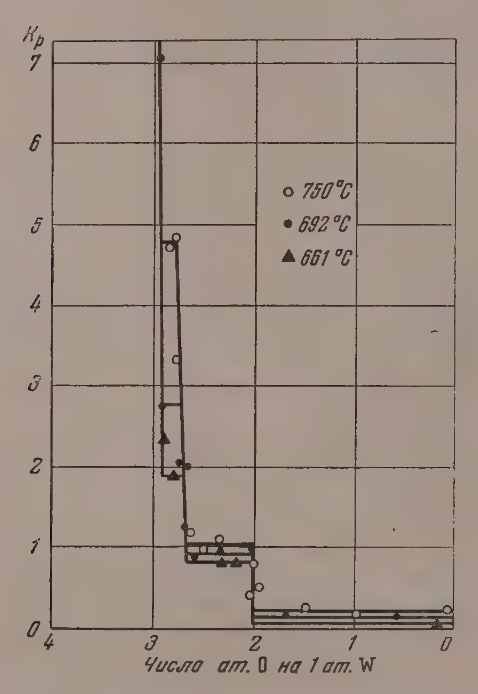


Рис. 1. Зависимость константы восстановления $CuWO_4$ водородом от валового состава твердых фаз. n — число атомов кислорода на атом вольфрама. *1*—при 661° С; *2*—692° С; *3*—750°С

Объединив все четыре реакции, получаем уравнение для свободной эне гии полного восстановления $CuWO_4$:

$$CuWO_4 + 4H_2 = Cu + W + 4H_2O,$$

$$1,1 \lg K_{p,\,1} + \frac{9}{50} \lg K_{p,\,2} + \frac{36}{50} \lg K_{p,\,3} + 2 \lg K_{p,\,4} = \lg K_{p,\,5},$$

$$\lg K_{p,\,5} = -\frac{7042}{T} + 7,6018$$

или

$$\Delta Z_5^0 = 32224 - 34,7865\,T.$$

Таблица 3

онстанты равновесия восстановления $CuWO_4$ водородом при 750° С и средние K_p для восстановления WO_3 водородом при 750° С

ловый состав твердых родуктов восстановления $CuWO_4$	K_p равновесия восстановления $CuWO_4$	Фазовый состав продуктов восстановления $CuWO_4$ (+ Cu)	Средние K_p для восстановления окислов вольфрама	Отклонение средних K_p для восстановления $CuWO_4$ от средних K_p для восстановления WO_3
$CuWO_{2,83}$	4,70	$WO_{2,90}+WO_{2,72}$	4,91	3%
$CuWO_{2,78}$	4,85			
$CuWO_{2,50}$	0,9257	$WO_{2,72}+WO_2$	1,05	3%
$CuWO_{2,34}$	1,100			
$CuWO_{1,5}$	0,2353	WO_2+W	0,2395	1,8%

ля реакции образования моля водяного пара используем уравнение, риводимое Чипменом [10]:

$$\Delta Z_6^0 = -59251 + 0{,}871\, T \ln T - 0{,}0_4 751\, T^2 + \frac{408000}{T} + 6{,}8085\, T. \qquad (6)$$

омбинируя величины ΔZ_5^0 и ΔZ_6^0, получаем для реакции

$$CuWO_4 = Cu + W + 2O_2; \qquad (7)$$

$$\Delta Z_7^0 = \Delta Z_5^0 - 4\Delta Z_6^0.$$

ычисленные значения ΔZ_5^0, ΔZ_7^0 и средний тепловой эффект реакции для ескольких температур помещены в табл. 4.

Таблица 4

T, °K	ΔZ_5^0, кал/моль	ΔZ_7^0, кал/моль	ΔH_7^0, кал/моль
903	+812	188620	270300
934	—266	188080	
965	—1344	184850	
1023	—3362	179790	
1273	—12058	175320	

Таблица 5

Вещество	ΔH_{298}^{1273}, кал/моль	S^0_{1273} кал/моль град
Cu (тв.)	6565	17,39
Cu (газ)	86358	46,948
O_2	7780	60,87
O	63870	45,68
W (тв.)	6170	17,0
W (газ)	214870	48,76

тносительная погрешность в определении ΔZ_7^0 и ΔH_7^0 около 1%. Для ычисления стандартного изобарного потенциала и энтальпии реакции иссоциации $CuWO_4$ при 25° С необходимы значения теплоемкостей ольфрамата меди в широком интервале температур.

Ввиду отсутствия таких данных стандартные термодинамические характеристики $CuWO_4$ не были вычислены. Нами были рассчитаны атомная энергия образования кристаллической решетки $CuWO_4$, ΔH^a и энергия образования $CuWO_4$ из одноатомных азов ΔS^a по В. А. Кирееву [11] при температуре 1000° С для реакции:

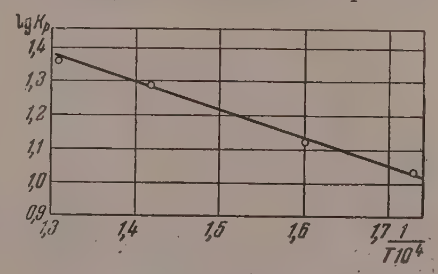


Рис. 2. Зависимость lg K_p от $1/T$ для первой стадии восстановления $CuWO_4$ водородом

$$Cu\,(газ) + W\,(газ) + 4O = CuWO_4\,(тв.). \qquad (8)$$

Для вычисления ΔH_{1273}^a и ΔS_{1273}^a были предварительно вычислены теплосодержания при 1273°K газообразных O_2 и O, твердых и газообразных

металлов Cu и W по отношению к стандартному состоянию. Были вычислены также абсолютные энтропии указанных веществ с использованием величин справочников [12], [13] и [14]. Вычисленные вспомогательные величины ΔH_{298}^{1273} и S_{1273}^{0} приведены в табл. 5.

Для реакции (8) было найдено

$$\Delta H_{1273}^{a} = -804250 \frac{кал}{моль}; \ \Delta S_{1273}^{a} = -215{,}04 \frac{кал}{моль\ град}.$$

Последняя величина укладывается в интервал величин ΔS^{a} для шестиатомных молекул, указываемый В. А. Киреевым [11] (влияние разности температур, по-видимому, незначительно) и близко к величинам ΔS_{1273}^{a} для других вольфраматов (см. [15]).

Зависимость давления пара вольфрамата меди от температуры изучена старшим научным сотрудником А. М. Евсеевым, за что выражаем ему глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Определены температуры плавления, зависимость давления насыщенного пара от температуры и удельный вес $CuWO_4$

2 Впервые определены параметры кристаллической решетки $CuWO_4$.

3. Исследовано гетерогенное равновесие $CuWO_4 + H_2$ и выяснено, что восстановление вольфрамата меди проходит в четыре стадии через промежуточные соединения $WO_{2,90}$; $WO_{2,72}$; WO_2 и W к конечным продуктам восстановления меди и вольфрама.

4. Вычислены свободная энергия и теплота образования $CuWO_4$ для интервала температур 903—1273° К

5. Вычислены атомные энергии ΔH_{1273}^{a} образования и энтропия ΔS_{1273}^{a} по методу В. А. Киреева.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
20.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морозова, Журн. физ. химии, 25, 93, 1951
2. Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Я. И. Герасимов, Журн. физ. химии, 25, 305, 1951.
3. Ю. П. Симанов, Т. Н. Резухина, В. А. Морозова, Я. И. Герасимов, Журн. физ. химии, 25, 357, 1951.
4. Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, И. А. Васильева, (статья в печати).
5. E. F. Anthon, Journ. prakt. Chem., 8, 399, 1836.
6. F. Fouque, A. Michel-Levy, Synthèse des minèraux et des roches, 1882, стр. 191.
G. Tammann, Zs. anorg. Chem., 149, 35, 1925.
7. Гиллебрандт, Т. Х. Сэндел, Практическое руководство по неорганическому анализу.
8. Э. М. Бонштедт-Куплетская, Определение удельного веса минералов. 1951.
10. J. Chipman, Trans. Amer. Soc. Metals, 22, 384, 1934.
11. В. А. Киреев, Acta phys.-chim. URSS, 21, 1946.
12. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Термические константы неорганических веществ, М., 1949.
13. Краткий справочник физико-химических величин, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, 1955.
14. K. K. Kelley, Bulletin No. 384, Bureau of Mines, Wash. 1935.
15. Я. И. Герасимов, Доклады на XIII международном конгрессе теоретической и прикладной химии, 1953, стр. 77.

THE EQUILIBRIUM BETWEEN COPPER TUNGSTATE AND HYDROGEN

I. A. Vasil'eva, Ya. I. Gerasimov, Yu. P. Simanov and *T. N. Rezukhina*
(Moscow)

Summary

The equilibrium of the reduction of $CuWO_4$ by hydrogen has been investigated over ıe temperature range 305°—750°C using a circulatory method. The reaction takes place four stages. The first stage is:

$$^{10}/_{11}CuWO_4 + H_2 = ^{10}/_{11}Cu + ^{10}/_{11}WO_{2.20} + H_2O$$

ae second, third and fourth stages coincide with the respective stages of the reduction tungsten oxides.

X-ray analysis of the intermediate and end products of the reduction process has vealed the presence at the respective stages of Cu, $WO_{2.90}$ $WO_{27.2}$ and WO_2.

Employing the equation $Z = f(T)$ for the reaction of water vapor formation from e elements (Chipmen's data) the isobaric potential and heat of formation of $CuWO_4$ om the elements were found for the experimental temperatures, the relative error of the termination being $\pm 1\%$.

The energy and entropy of formation from the atomic gases were calculated according Kireev, yielding:

$$H^a_{1273} = -804250 \ cal./mol \text{ and}$$
$$S^a_{1273} = -215.04 \ cal./mol\ grad.$$

A number of physico-chemical properties (T_m, D^{20}_{20} and log $p=f(T)$) and the lattice nstants a, b, c and β were also obtained for the compound $CuWO_4$.

ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ФТОРИСТОГО БОРА В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

М. И. Винник, Р. Н. Круглов, Н. М. Чирков

Комплексные соединения фтористого бора с водой, органическими и неорганическими кислотами, спиртами и эфирами являются очень эффективными катализаторами для целого ряда кислотно-основных процессов. В частности, в присутствии комплекса BF_3 с фосфорной кислотой, как было показано в обширных исследованиях А. В. Топчиева, Я. М. Паушкина, С. В. Завгороднего и их сотрудников [1], даже при комнатной температуре протекают такие процессы, как алкилирование бензола олефинами и спиртами, полимеризация олефинов, процессы конденсации.

Ряд авторов считают, что фтористый бор, образуя комплексные соединения со спиртами, эфирами, органическими и неорганическими кислотами, усиливает кислотные свойства последних, а комплексы являются катализаторами потому, что они обладают кислотными свойствами [2]. Если это так, то при насыщении воды, спиртов, эфиров, органических и неорганических кислот BF_3 должно наблюдаться возрастание кислотных свойств, выражающееся в изменении функции кислотности среды

$$H_0 = pK_B' + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}.$$

Рис. 1. Вид кюветы

В настоящей работе были измерены значения функции кислотности системы: фтористый бор—98,5% фосфорная кислота, индикаторным [3] методом при комнатной температуре.

BF_3 готовился путем термического разложения фторобората калия в смеси с хлористым барием [4], очищался разгонкой на эффективной вакуумной колонке.

Фосфорная кислота марки «ч. д. а.» дополнительно очищалась от органических примесей следующим образом. Исходная кристаллическая кислота разбавлялась дистиллированной водой, затем туда добавлялась очищенная перегонкой перекись водорода и раствор нагревался с перекисью до полного обесцвечивания. После очистки от органических примесей раствор кислоты 2—3 раза концентрировался (нагреванием) и снова разбавлялся водой до полного разложения всей перекиси. Затем кислота упаривалась до необходимой концентрации. Для измерения функции кислотности были применены следующие индикаторы: 2,4-динитроанилин, 6-бром-2,4-динитроанилин и антрахинон.

Индикаторы растворялись в 98,5% фосфорной кислоте, и эти растворы насыщались фтористым бором. Концентрация индикаторов в кислоте была порядка 10^{-4} *моль/л*.

Насыщение кислоты BF_3 и измерение функции кислотности производились в кварцевых вакуумных кюветах. Вид кювет изображен на рис. 1. В одну кювету наливался раствор индикатора в кислоте, в другую такое же весовое количество исходной кислоты. Насыщение кислоты фтористым бором производилось на такой же вакуумной установке, которую применил С. Г. Энтелис для изучения функции кислотности растворов HCl в H_3PO_4 [5]. Для присоединения кювет к установке была припаяна спираль из тонкой стеклянной трубки со шлифом. Наличие такого нежесткого соединения кювет с установкой позволяло качать кюветы во время насыщения кислоты для перемешивания раствора. Из кювет эвакуировался воздух, и они насыщались

BF_3. Во избежание сильных разогревов во время насыщения кюветы помещались в осуды Дьюара с охлажденным спиртом. При каждом насыщении в обе кюветы впуска-:ось одно и то же количество BF_3 (примерно 3—7 мол. % по отношению к кислоте). Количество впущенного в кюветы фтористого бора определялось взвешиванием кювет о и после насыщения. Измерения H_0 среды проводились при комнатной температуре. Концентрации ионизованной c_{BH^+} и неионизованной c_B форм индикатора определялись іа спектрофотометре СФ-4. После каждого насыщения кислоты измерялись величины $_{BH^+}$ и c_B. Градуировки (определение применимости закона Бера) 2,4-динироанилина ι 6-бром-2,4-динитроанилина производились путем разбавления растворов индикаторов 98,5% H_3PO_4 водой.

Так как антрахинон окрашен в ионизованном состоянии, то произве-ти градуировку раствора его таким же образом невозможно. К тому же іля определения концентраций ионизованной c_{BH^+} и неионизованной c_B форм индикатора необходимо знать предельную оптическую плотность какой-либо формы.

Поскольку степень ионизации антрахинона определялась по концентрации его окрашенной ионизованной формы, необходимо было измерить оптическую плотность при полной ионизации. Но так как, даже при молярном соотношении $BF_3/H_3PO_4+H_2O = 1$, не наблюдается полной ионизации антрахинона, то пришлось определить оптическую плотность антрахинона при полной ионизации в другой среде.

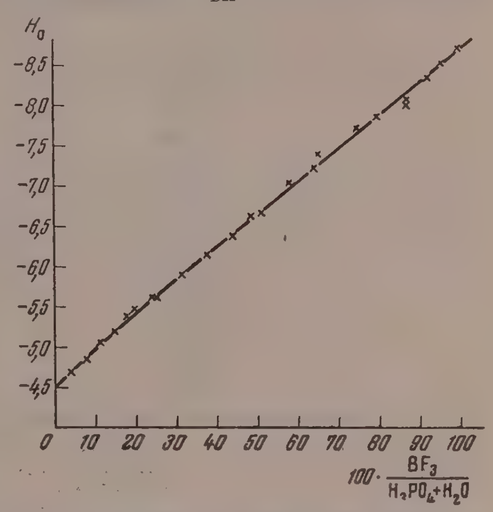


Рис. 2. Зависимость функции кислотности от степени насыщения H_3PO_4 фтористым бором

0,8587 *г* раствора антрахинона в 98,5%-ной фосфорной кислоте были растворены в 7,1890 *г* 97,5% серной кислоты; в такой среде антрахинон почти полностью ионизован.

Мы приняли, что оптические плотности ионизованной формы, антрахинона в H_2SO_4 и в среде ($BF_3 + H_3PO_4$) одинаковы. Расчеты c_B и c_{BH^+} проводились из изменения оптической плотности при $\lambda = 440$, 430 и 420 $m\mu$, где не замечалось наложения неионизированной формы индикатора.

Величина pK 2,4-динитроанилина, равная —4,45, была взята из данных по измерению функции кислотности концентрированных растворов фосфорной кислоты. Величины pK 6-бром-2,4-динитроанилина (—6,6) и антрахинона (—8,15) определялись путем сопоставления $\lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$ и функции кислотности, определенной другим индикатором с известным pK.

В таблице помещены экспериментальные данные. Как видно из таблицы и рис. 2, по мере насыщения фосфорной кислоты фтористым бором увеличивается кислотность среды. При насыщении 98,5% H_3PO_4 фтористым бором до молярного соотношения 1 : 1 ($BF_3/H_3PO_4 + H_2O = 1$) кислотность среды возрастает от $h_0 = 10^{4,53}$ до $h_0 = 10^{8,70}$, т. е. почти на четыре порядка.

Точность измерений величины H_0 в интервале концентраций, где в качестве индикатора применялся антрахинон, составляла $\pm$ 0,1.

В случае измерений H_0 с 2,4-динитроанилином и 6-бром-2,4 динитроанилином точность составляла $\pm$ 0,05.

Значения $\lg \frac{c_B}{c_{BH}}$ и H_0 для растворов BF_3 в фосфорной кислоте

Молярная доля BF_3 в % $[BF_3/H_3PO_4 + H_2O]$	$\lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$	H_0
Индикатор 2,4-динитроанилин, pK = 4,5		
3,9	—0,19	—4,69
7,43	—0,36	—4,86
11,22	—0,56	—5,06
14,70	—0,69	—5,19
18,07	—0,90	—5,4
23,96	—1,11	
Индикатор 6-бром-2,4-динитроанилин pK = 6,6		
18,28	+1,18	—5,42
24,83	+1,0	—5,6
31,30	+0,72	—5,88
37,56	+0,48	—6,12
43,95	+0,23	—6,37
50,89	—0,06	—6,66
57,69	—0,42	—7,02
64,90	—0,74	—7,34
72,46	—1,10	—7,7
Индикатор антрахинон pK =8,15		
48,32	+1,55	—6,6
63,89	+0,95	—7,20
79,06	+0,30	—7,85
86,48	+0,15	—8,00
86,73	+0,11	—8,04
91,83	—0,18	—8,33
94,84	—0,35	—8,50
99,54	—0,55	—8,70

Примечание. При молярном соотношении

$$\frac{BF_3\,100}{H_3PO_4 + H_2O} = 106{,}66$$

Индикатор антрахинон полностью ионизован.

Вопрос о том, является ли измеренная индикаторным методом функция кислотности комплексных соединений фтористого бора количественной характеристикой каталитической активности, в настоящее время еще не может быть решен из-за отсутствия кинетических данных количественного характера.

ВЫВОДЫ

Индикаторным методом измерены функции кислотности растворов фтористого бора в 98,5% фосфорной кислоте. В качестве индикаторов применялись 2,4-динитроанилин, 6-бром-2,4-динитроанилин и антрахинон.

Установлено, что при насыщении фосфорной кислоты фтористым бором возрастает кислотность среды. При достижении степени насыщения $BF_3/H_3PO_4 + H_2O = 1$ функция кислотности среды равна — 8,70.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
21.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, С. В. Завгородний, Усп. химии, 21, 422; 1952. Я. М. Паушкин, Усп. химии,, 22, 115, 1953; А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, Гостоптехиздат, М. —Л., 1949.
2. Я. М. Паушкин, Каталитическая полимеризация олефинов в моторное топливо, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 125.
3. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y. L., 1940.
4. М. И. Винник, Г. Б. Манелис, Р. С. Рябова, Г. Д. Танцырев, Н. М. Чирков, Журн. неорг. химии, 1, 628, 1956.
5. С. Г. Энтелис, Кандидатская диссертация. Ин-т. хим. физики АН СССР. Москва, 1955.

THE ACIDITY FUNCTION OF BORON FLUORIDE IN PHOSPHORIC ACID SOLUTION

***M. I. Vinnik, B. N. Kruglov* and *N. M. Chirkov* (Moscow)**

Summary

The acidity functions of solutions of boron fluoride in 98.5% phosphoric acid have een measured by the indicator method, using 2,4-dinitroaniline, 6-bromo-2,4-dinitro-iline and anthraquinone as indicators.

It was established that on saturating the phosphoric acid with boron fluoride e acidity of the medium increases. When the degree of saturation becomes $F_3/(H_3PO_4+H_2O) = 1$, the acidity function assumes a value of —8.70.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА В СИСТЕМЕ КИСЛОРОД — АРГОН — АЗОТ

В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский

Масштабы современного производства технологического кислорода и обширные перспективы дальнейшего его развития требуют более глубокого изучения процесса ректификации воздуха; обычное рассмотрение воздуха как бинарной смеси (N_2 — O_2), т. е. игнорирование содержания в нем аргона, является ошибочным и не дает представления о действительном распределении компонентов смеси по тарелкам воздухоразделительной колонны и о реальном к. п. д. ректификационных тарелок [1].

Значительное расширение производства аргона также требует более углубленного изучения процесса ректификации тройной смеси O_2 — Ar — N_2, в результате которого происходит накопление аргона в определенных зонах колонны низкого давления. Правильное определение места отбора аргонной фракции (8—10% Ar) возможно при выполнении ступенчатого расчета процесса ректификации тройной смеси O_2 — Ar — N_2; такой расчет может основываться лишь на данных о фазовом равновесии жидкости и пара при давлении в колонне (1,2÷1,4 *ата*). В свете сказанного очевидно значение работ по уточнению данных о равновесных составах жидкости и пара в тройной системе O_2 — Ar — N_2.

Наиболее удобной формой представления данных о фазовом равновесии трехкомпонентной системы является треугольная диаграмма, построенная для одного определенного давления и охватывающая всю область концентраций рассматриваемой системы.

Для системы O_2 — Ar — N_2 такие диаграммы для давления 1 и 5 *ата* впервые были построены Гаузеном [2], который исходил при этом из данных о фазовом равновесии бинарных систем (в то время еще недостаточно надежных, особенно, в отношении систем Ar — O_2 и Ar — N_2) и предполагал, что взаимное влияние компонентов тройной смеси исключено. Позже аналогичные диаграммы для давлений 1,4 и 6 *ата* были построены М. Б. Столпером [3], использовавшим более надежные данные о фазовом равновесии бинарных систем и сделавшим при построении то же допущение, что и Гаузен. В обеих указанных работах не делалось попыток учесть возможные отклонения системы O_2 — Ar — N_2 от законов идеальных растворов или экспериментально проверить построенные диаграммы.

Впервые исследование фазового равновесия в системе O_2 — Ar — N_2 при давлении 1000 *мм* рт. ст. было выполнено Вейсхауптом [4], который определил статическим методом равновесные составы жидкости и пара, а также температуру ряда смесей. Обработав полученные данные на основании уравнения Гиббса — Дюгема, автор получил уравнения для вычисления равновесных составов, при помощи которых построил треугольную диаграмму для давления 1000 *мм* рт. ст.

Выполненные нами исследования фазового равновесия в системах O_2 — Ar [5] и Ar — N_2 [6] и обработка опытных данных на основании уравнения ван-Лаара, выявившая симметричность изученных систем, позволили подойти к построению тройной диаграммы для системы O_2 — Ar — N_2 при 912 *мм* рт. ст. (1,2 *ата*) и экспериментальной ее проверке.

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ЖИДКОСТИ И ПАРА В СИСТЕМЕ O_2—Ar—N_2

Отклонения трехкомпонентной смеси от законов идеальных растворов могут быть охарактеризованы коэффициентами активности. Если все три бинарные системы, образуемые компонентами тройной системы, являются симметричными, то коэффициенты активности для каждого из компонентов вычисляются на основании следующих уравнений [7]:

$$\left.\begin{aligned} \lg\gamma_1 &= A_{12}x_2^2 + A_{13}x_3^2 + x_2x_3(A_{12} + A_{13} - A_{23}), \\ \lg\gamma_2 &= A_{12}x_1^2 + A_{23}x_3^2 + x_1x_3(A_{12} + A_{23} - A_{13}), \\ \lg\gamma_3 &= A_{13}x_1^2 + A_{23}x_2^2 + x_1x_2(A_{13} + A_{23} - A_{12}). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Здесь x — мольная доля компонента в жидкости; A_{12}, A_{13}, A_{23} — коэффициенты уравнения ван-Лаара для бинарных симметричных систем, образованных компонентами 1 и 2,1 и 3,2 и 3, соответственно.

Как было показано нами [5,6], системы O_2 — Ar и Ar — N_2 являются симметричными, что находит свое выражение в равенстве коэффициентов уравнения ван-Лаара ($A = B$). Обработка данных по фазовому равновесию в системе O_2 — N_2, полученных Доджем и Дэнбаром [8], выполненная нами на основании модифицированного уравнения ван-Лаара [9] по методу Роуз и др. [10], показывает, что при интересующем нас давлении (1,2 *ата*) эта система также является симметричной, причем значение коэффициентов уравнения ван-Лаара равно $A = B = 0{,}06572$.

Таким образом, предполагая, что в паровой фазе при $\pi = 912$ *мм* рт. ст. справедлив закон Дальтона, можно использовать уравнения (1) для вычисления коэффициентов активности компонентов системы O_2 — Ar — N_2 во всей области концентраций. Приписывая в уравнениях (1) индекс 1 — кислороду, 2 — аргону и 3 — азоту, а также используя численные значения коэффициентов уравнения ван-Лаара для бинарных систем [5, 6, 8], $A_{12} = 0{,}09662$ (система O_2 — Ar), $A_{13} = 0{,}06572$ (система O_2 — N_2) и $A_{23} = 0{,}05830$ (система Ar — N_2), получим после элементарных преобразований:

$$\left.\begin{aligned} \lg\gamma_1 &= 0{,}09662x_2^2 + 0{,}06572x_3^2 + 0{,}10404x_2x_3, \\ \lg\gamma_2 &= 0{,}09662x_1^2 + 0{,}05830x_3^2 + 0{,}08920x_1x_3, \\ \lg\gamma_3 &= 0{,}06572x_1^2 + 0{,}05830x_2^2 + 0{,}02740x_1x_2. \end{aligned}\right\} \quad (1a)$$

Общее давление π над трехкомпонентной смесью заданного состава выражается через состав жидкой фазы следующим образом:

$$\pi = P_1x_1\gamma_1 + P_2x_2\gamma_2 + P_2x_3\gamma_3, \quad (2)$$

где P_1, P_2, P_3 — упругости паров чистых компонентов при данной температуре; γ_1, γ_2, γ_3 — коэффициенты активности, вычисленные по уравнениям (1a) и соответствующие заданному составу жидкости $(x_1 + x_2 + x_3) = 1$. Состав равновесного пара вычисляется по уравнениям

$$y_1 = \frac{P_1x_1\gamma_1}{\pi}; \; y_2 = \frac{P_2x_2\gamma_2}{\pi}; \; y_3 = \frac{P_3x_3\gamma_3}{\pi}. \quad (3)$$

Целью экспериментальной работы была проверка справедливости уравнений (1a) и возможности их использования при построении треугольной диаграммы равновесия в системе O_2 — Ar — N_2, так как построение такой диаграммы по одним экспериментально определенным точкам практически невозможно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка описана нами ранее [5]. Для составления смесей использовались технически чистые газы: кислород чистоты 99,5%; азот — 99,2% и аргон — 99,7%. Смеси составлялись в стальных малолитражных баллонах под давлением 40—80 *кг/см²*, а затем подвергались анализу. Содержание кислорода определялось на приборах Гемпеля с бюретками, градуированными через 0,1%. Содержание аргона устанавливалось путем определения плотности трехкомпонентной газовой смеси на газовых весах [11]. Точный анализ подобных смесей, компоненты которых мало отличаются по плотности, требует прецизионного отсчета давления в весах при определении плотностей эталонного газа (воздуха) и исследуемой смеси, а также термостатирования для устранения влияния температуры, которая может быть различной для эталонного и анализируемого газов. Это потребовало некоторых изменений в конструкции газовых весов и выполнения ряда контрольных анализов. Точность определения содержания аргона составляет ± 0,5%, а кислорода ± 0,1%. Содержание азота определялось по разности.

В камере равновесия конденсировалось 65—75 *л* газовой смеси известного состава, после чего устанавливалось давление 912 *мм* рт. ст., которое поддерживалось постоянным в течение всего опыта, длившегося 1½—2 часа. Через каждые 15 мин. производилось измерение температуры компенсационным методом с точностью до ± 0,05° (термо-э. д. с.-медь-константановой термопары определялась с точностью до 1 μV). Проба пара отбиралась в пипетку емкостью 400 *см³* в течение 15—20 мин.; при такой скорости отбора давление в камере равновесия оставалось неизменным так же, как и температура. Пробы анализировались указанным выше способом. Пробы жидкости не отбирались, учитывая относительно большое количество сконденсированного газа по сравнению с количеством, отбираемым для анализа. Контрольные опыты и расчеты показали, что состав жидкости практически остается неизменным.

По окончании опыта жидкость из камеры равновесия сливалась, камера промывалась новой смесью и осуществлялась ее конденсация. С каждой смесью опыты проводились дважды.

Опытные данные

Опыты были выполнены с 14 смесями различного состава. Полученные данные представлены в таблице. Там же приведены вычисленные по

Жидкость				Равновесный пар			Расчетные температуры и состав пара по ур-ниям (1) — (3)			
Состав, мол. %			T, °K	Состав, мол. %			T, °K	Состав, мол. %		
x_1 % O_2	x_2 % Ar	x_3 % N_2		y_1 % O_2	y_2 % Ar	y_3 % N_2		y_1, % O_2	y_2, % Ar	y_3, % N_2
10,6	65,9	23,5	85,4	6,4	46,5	47,1	85,4	6,0	45,4	48,6
42,9	37,5	19,6	86,4	25,5	29,5	45,0	86,5	24,9	30,4	44,7
71,2	16,3	12,5	88,2	48,9	17,2	33,9	88,3	48,4	17,0	34,6
59,4	27,6	13,0	87,8	39,8	26,0	34,2	87,8	39,2	26,6	34,2
28,4	58,2	13,4	87,1	18,8	48,2	33,0	87,1	18,5	48,8	32,7
42,2	19,3	38,5	84,1	19,1	12,2	68,7	84,1	18,6	12,6	68,8
20,2	67,0	12,8	86,8	13,6	54,2	32,2	86,8	13,1	53,8	33,1
49,5	37,0	13,5	87,5	32,5	33,4	34,1	87,5	32,0	33,7	34,3
10,7	41,4	47,9	82,8	4,5	22,2	73,3	82,8	4,3	21,3	74,4
12,5	19,5	68,0	81,2	4,4	9,2	86,4	81,2	4,1	8,4	87,5
22,6	36,2	41,2	83,5	10,1	21,1	68,8	83,6	9,7	21,0	69,3
49,8	18,7	31,5	85,1	24,9	13,7	61,4	85,1	24,3	13,5	62,2
40,7	9,7	49,6	83,0	16,0	6,1	77,9	83,0	15,6	5,5	78,9
31,0	29,4	39,6	83,8	14,0	18,4	67,6	83,9	13,4	17,9	68,7

авнениям (1)—(3) составы равновесного пара и соответствующие им мпературы, при которых удовлетворяется уравнение (2). Сопоставление счетных и экспериментальных значений приводит к следующим выво-м:

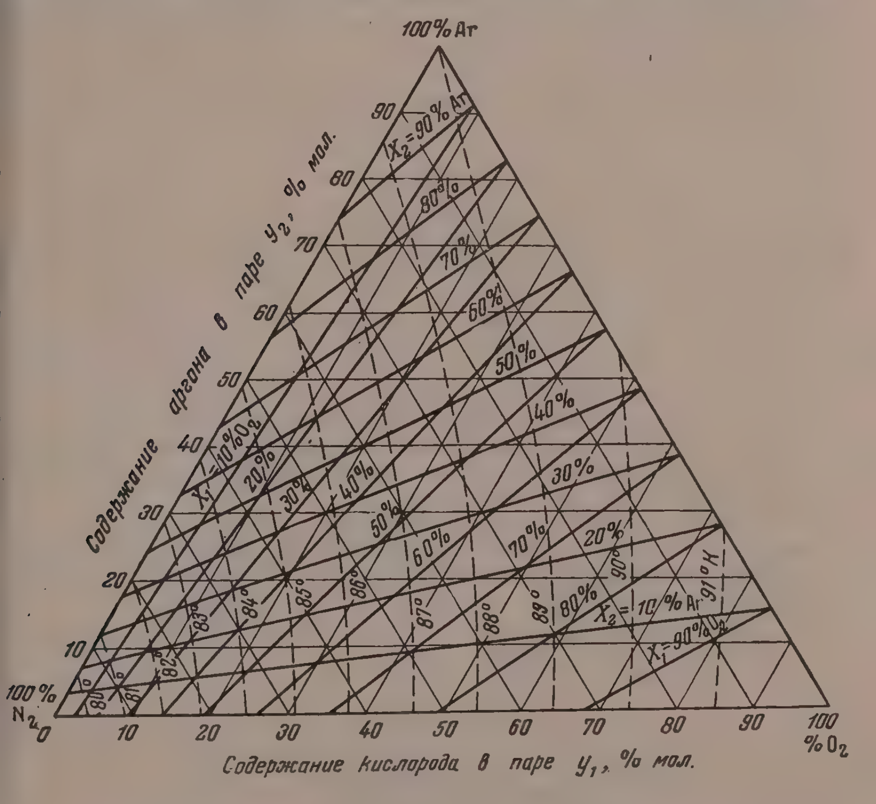
1) Наблюдается хорошее совпадение по температуре, что указывает соответствие поведения исследуемой смеси уравнению ван-Лаара.

2) Экспериментально определенный состав паровой фазы отличается сколько повышенным содержанием кислорода, что может быть объяс-но некоторым смещением равновесия при отборе пробы пара. Совпаде-ие составов по аргону и азоту следует считать удовлетворительным, итывая неизбежные погрешности при определении плотности газовой иеси.

Таким образом опытные данные подтверждают применимость уравне-ий (1) и (3) для расчетного определения состава равновесного пара в си-стеме O_2 — Ar — N_2.

иаграмма равновесных составов жидкости и пара в системе O_2—Ar—N_2 при давлении 912 *мм* рт. ст. (1,2 *ата*)

Треугольная диаграмма, отображающая равновесные составы жидко-ти и пара в системе O_2—Ar—N_2 при давлении 912 *мм* рт. ст. (см. рисунок),



имеет две сетки: равномерную, определяющую содержание кислорода и аргона в паре(содержание азота находится по разности), и неравномерную, определяющую содержание указанных компонентов в равновесной жид-кости. Последняя образована линиями постоянного содержания каж-

дого из двух компонентов в жидкости, которые нанесены через 10%, для чего был выполнен ряд расчетов по уравнениям (1)—(3) методом последовательных приближений: для выбранного состава тройной смеси определялись по уравнениям (1) коэффициенты активности, затем выбиралась температура, и решалось уравнение (2), которое должно удовлетворять условию $\pi = 912$ *мм* рт. ст. При несоблюдении этого условия температура изменялась в нужном направлении, и уравнение (2) решалось вновь. После того как таким способом устанавливалась температура, соответствующая выбранному составу жидкости и давлению $\pi = 912$ *мм*, вычислялся по уравнениям (3) состав паровой фазы, что позволяло нанести точку на поле диаграммы. Нанесенные таким образом точки, характеризующие жидкие смеси с постоянным содержанием одного из компонентов (O_2 или Ar), соединялись плавной кривой, концы которой располагаются на осях диаграммы в точках, соответствующих такому же содержанию компонента в бинарных смесях.

Изотермы наносились на диаграмму (см. рисунок) следующим образом. В системе координат $T=f(x_2)$ было нанесено семейство кривых $x_1=\text{const}$ по расчетным данным, использованным для построения диаграммы. Проводя затем на этом графике линии $T=\text{const}$ с интервалом в 1°, были установлены составы жидких смесей, обладающих одинаковыми температурами. В треугольной диаграмме нанесены соответствующие точки и через них проведены плавные кривые — изотермы, концы которых расположены на осях диаграммы в точках, соответствующих такой же температуре бинарных смесей.

При выполнении расчетов были использованы новейшие данные об упругостях паров кислорода [2], аргона [13] и азота [14].

ВЫВОДЫ

1. На основании результатов исследования фазового равновесия в системах O_2— Ar [5], Ar — N_2 [6] и O_2— N_2 [8] дано решение уравнения ван-Лаара для трехкомпонентной системы O_2— Ar — N_2 при давлении 912 *мм* рт. ст. (1,2 *ата*).

2. Определены опытным путем равновесные составы жидкости и пара и температуры для 14 различных смесей O_2— Ar — N_2 при давлении 912 *мм* рт. ст. (1,2 *ата*).

3. Показано, что экспериментальные и расчетные данные, полученные на основании выполненного решения уравнения ван-Лаара, хорошо согласуются между собою. Это позволяет применить решение уравнения для расчетного определения составов паровой фазы и температуры при построении диаграммы равновесия.

4. Выполнены расчеты, результаты которых использованы для построения треугольной диаграммы равновесных составов жидкости и пара в системе O_2— Ar — N_2 при давлении 912 *мм* рт. ст. (1,2 *ата*) и нанесения в этой диаграмме изотерм.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина
Москва

Поступила
21.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Фастовский, Ю. В. Петровский, Кислород, № 4, 21, 1948.
2. H. Hausen, Forsch. Geb. Ing., 5, 290, 1934.
3. М. Б. Столпер, Кислород, № 6,5 1948.
4. J. Weishaupt, Angew. Chem., 20B, 321, 1948.
5. В. Г. Фастовский, Ю. В. Петровский, Журн. физ. химии, 29, 1311, 1955.
6. В. Г. Фастовский, Ю. В. Петровский, Журн. физ. химии, 30, 1956.
7. K. Wohl, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 42, 215, 1946.
8. B. F. Dodge, A. K. Dunbar, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 591, 1927.
9. H. C. Carlson, A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem , 34, 581, 1942.

). A. R o s e, E. T. W i l l i a m s, W. W. S a n d e r s, R. L. H e i n y, J. F. R y a n, Ind. Eng. Chem., 45, 1568, 1953.
1. В. Г. Ф а с т о в с к и й, И. Г. Г у р в и ч, Зав. лаб., 8, 77, 1939.
2. H. J. H o g e, Journ. Res. Natl. Bur. Stand., 44, 321, 1950.
3. A. M. C l a r k, F. D i n, J. R o b b, A. M i c h e l s, T. W a s s e n a a r, T. Z w i e t e r i n g, Physica, 17, 876, 1951.
4. A. S. F r i e d m a n, D. W h i t e, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 3931, 1950.

A STUDY OF THE VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM OXYGEN-ARGON-NITROGEN

***V. G. Fastovskiĭ* and *Yu. V. Petrovskiĭ* (*Moscow*)**

Summary

A solution of the van Laar equation has been given for the ternary system O_2—r—N_2 at a pressure of 912 mm. Hg (1.2 ata) based on the results of an investigation ıto the phase equilibria of the systems O_2—Ar [5], Ar—N_2 [6] and O_2—N_2[8]. The composi- ons of the vapor and the liquid at 1.2 ata were determined for 14 different O_2— r—N_2 mixtures. Comparison of the experimental and calculated values showed the ›ssibility of using the solution of the van Laar equation for calculating the equilibrium ıpor composition and the temperature to plot equilibrium diagrams. The calculation ıs been made and a triangular diagram plotted of the equilibrium compositions of quid and vapor at 912 mm. pressure, isotherms also being presented on the diagrams.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРИ СТУПЕНЧАТОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ

I. АММИАЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ И МЕДИ

К. Б. Яцимирский и П. М. Милюков

В настоящее время имеются обширные данные о равновесиях при процессах ступенчатого комплексообразования, в то же время сведения о тепловых эффектах и изменении энтропии, сопровождающих указанные процессы, почти отсутствуют. Этому вопросу посвящено лишь одно исследование Латимера и Джолли по фторидным комплексам алюминия [1], основанное на прямых термохимических опытах. Между тем получение новых термодинамических данных для ступенчатого комплексообразования на основе непосредственных калориметрических измерений представляет известный теоретический и практический интерес.

В качестве объекта исследования нами были выбраны наиболее характерные и наиболее изученные комплексы с нейтральными аддендами — аммиачные комплексы. Равновесия в водных растворах аммиакатов достаточно полно изучены Бьеррумом [2, 3]. Термохимии же аммиачных комплексов посвящено лишь несколько отдельных исследований, и этот вопрос изучен еще мало. Так, Буза [4] измерил теплоты смешения различных солей меди с растворами аммиака в довольно узком интервале концентраций NH_3. Файф [5] определил тепловые эффекты смешения солей нескольких металлов с растворами аммиака одной концентрации (1 *моль/л*). Одним из нас совместно с З. М. Графовой проведены измерения теплот образования аммиакатов никеля [6] и меди [7] при концентрациях NH_3, изменяющихся в пределах от 0,5 до 7,5 *моль/л*.

В перечисленных работах, как правило, определялись суммарные тепловые эффекты и лишь весьма приближенно оценивались теплоты образования некоторых отдельных комплексов. Теплоты образования комплексных соединений с координационными числами 1, 2, 3 никем не определялись. Кроме того, данные указанных авторов получены на недостаточно чувствительных калориметрах и без должного учета поправок на теплоты разведения исходных веществ.

Поэтому следовало дать более полную термодинамическую характеристику ступенчатого образования аммиачных комплексов и одновременно проверить уже имеющиеся данные. С этой целью были поставлены серийные калориметрические измерения теплот смешения растворов солей никеля и меди с растворами аммиака в возможно более широком интервале концентраций реагирующих веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения тепловых эффектов применялся калориметр типа ледяного, заполненный дифенилоксидом (температура плавления 26,8 °С). Подобные калориметры характеризуются высокой чувствительностью. Устройство и принцип действия их описаны Саксе [8] и А. Н. Щукаревым [9]. Для фиксирования тепловых эффектов калориметр снабжен тонким капилляром, в котором во время опытов перемещалась ртуть. Отсчетная шкала, скрепленная с капилляром, калибровалась по тепловому эффекту растворения хлористого калия, рекомендованного в качестве калориметрического эталона К. П. Мищенко и Ю. Я. Каганович [10], и по тепловому эффекту разведения серной кислоты.

Цена деления шкалы калориметра составляла 0,0132 *кал*, продолжительность

вного периода была 15—20 мин., объем калориметрической жидкости 40—50 *мл*, пература воды в ультратермостате 26,80°±0,005°, температура воздуха в воздушном мостате 26,8°±0,1°.

Благодаря особенностям калориметра и тщательному термостатированию удалось ти во всех опытах избежать поправок на радиацию или свести их к минимуму.

Для работы были приготовлены молярные растворы нитратов никеля и меди с ержанием $Ni(NO_3)_2$ — 0,885 *моль/кг* и $Cu(NO_3)_2$ — 0,898 *моль/кг* раствора.

В связи с тем, что используемые нами для расчетов константы устойчивости [2] еделены в растворах с постоянной концентрацией нитрата аммония 2 *моль/л*, опыты по измерению тепловых эффектов проводились также при указанной конце-ации NH_4NO_3.

Методика измерения тепловых эффектов сводилась к следующему. Реакционный уд калориметра заполнялся в большинстве случаев раствором аммиака и нитрата мония, через пробку сосуда вводилась ампула с раствором соли металла и после ятельного термостатирования ампула разбивалась о мешалку. Разность между ечным и начальным показаниями по шкале характеризовала величину теплового фекта. Во избежание испарения аммиака отверстия в пробке для ампулы и мешалки метизировались специальными затворами.

В тех случаях, когда определялась теплота присоединения первой молекулы NH_3 центральному иону, в ампуле находилась навеска раствора аммиака, а реакционный уд содержал раствор соли металла в большом избытке.

Результаты опытов по определению теплот смешения растворов солей келя и меди с растворами NH_3 различной концентрации приводятся табл. 1 и 2.

Таблица 1

плоты смешения раствора $Ni(NO_3)_2$ с аммиаком и теплоты образования аммиачных комплексов

Конц. NH_3, *моль/л*		Навеска раствора $Ni(NO_3)_2$, в *г*	Тепловой эффект (делений шкалы)	Поправка на радиацию (делений)	$-\Delta H$ смешения, *ккал/моль*	$-\Delta H$ комплексообразования с учет. поправ. развед., *ккал/моль*	$-\Delta H$ комплекс. по расчету, *ккал/моль*	Отклонение, %
альная	равновесная							
,0105	0,0010	0,8606	126,5	0	2,19	1,99	1,98	—0,5
,0286	0,0027	1,1932	329,9	+4,1	4,22	4,02	4,04	+0,5
,0343	0,0100	0,5639	301,0	0	8,12	7,92	7,93	0,1
,0526	0,0355	0,2543	202,2	+2,0	12,10	11,90	12,12	+1,8
,1358	0,107	0,3318	350,0	0	16,10	15,90	15,92	+0,1
,2350	0,212	0,2378	291,0	0	18,23	18,03	18,16	+0,7
,526	0,500	0,2525	342,0	0	20,20	20,00	20,45	+2,2
,02	1,00	0,2020	290,0	0	21,38	21,18	21,98	+3,7
2,53	2,50	0,1902	301,7	+8,7	23,60	23,30	23,30	0
5,03	5,0	0,2543	413,6	0	24,30	23,65	23,86	+0,9
7,03	7,0	0,2026	344,5	—4,0	25,75	24,55	24,02	—2,1
0,63	10,6	0,2093	396,0	0	28,25	24,85	24,30	—2,2

Содержащиеся в табл. 1 и 2 значения теплот комплексообразования опре-лены из теплот смешения и поправок на тепловые эффекты разведения астворов никеля и меди. Теплоты разведения были измерены при раз-дении навески рабочего раствора нитрата металла (около 0,5 *г* раствора олярной концентрации) в 40 *мл* 2 *М* раствора NH_4NO_3. При этом получе- для нитрата никеля $\Delta H_{разв} = -0{,}20$ *ккал/моль* и для нитрата меди $H_{разв} = -0{,}10$ *ккал/моль*.

При концентрации аммиака выше 1 *моль/л* учитывались значительные оправки на теплоты разведения NH_3 водой, содержащейся в навеске створа соли металла. Для измерения этих тепловых эффектов была про-дена серия опытов, в которых калориметрическая жидкость состояла раствора аммиака меняющейся концентрации и раствора NH_4NO_3 остоянной концентрации 2 *моль/л*, а ампула содержала навеску воды. епловые эффекты, вычисленные вначале для 1 *г* воды, пересчитывались тем на моль нитрата металла, так как количество воды, приходящееся моль нитрата металла, в применяемых нами растворах было по-

Таблица 2

Теплоты смешения раствора $Cu(NO_3)_2$ с аммиаком и теплоты образования аммиачных комплексов

Концентрация NH_3 *моль/л*		Навеска раствора $Cu(NO_3)_2$ в *г*	Тепловой эффект (делений шкалы).	Поправ. на радиацию (делений)	$-\Delta H$ смешения, *ккал/моль*	$-\Delta H$ комплексообразования с учетом поправок на разведение, *ккал/моль*	$-\Delta H$ комплекс. по расчету, *ккал/моль*	Отклонение %
начальная	равновесная							
0,00705	$3{,}7\cdot10^{-5}$	0,7593	121,0	0	2,34	2,24	2,27	+1,[illegible]
0,01712	$1{,}37\cdot10^{-4}$	0,7508	294,7	—4,8	5,78	5,68	5,63	−0,[illegible]
0,01965	$5{,}0\cdot10^{-4}$	0,4672	326,4	—6,7	10,25	10,15	10,17	+0,[illegible]
0,01833	0,001	0,3358	295,0	0	12,90	12,80	12,70	−0,[illegible]
0,0233	0,003	0,3053	341,0	0	16,40	16,30	16,32	+0,[illegible]
0,0340	0,010	0,3047	406,5	—4,5	19,60	19,50	19,36	+0,7
0,0675	0,050	0,2000	294,8	—8,0	21,60	21,50	21,46	—0,[illegible]
0,126	0,100	0,2916	440,5	0	22,12	22,02	21,82	−0,[illegible]
0,520	0,50	0,1884	294,0	—8,0	22,92	22,82	22,70	−0,[illegible]
1,02	1,00	0,2014	318,7	0	23,20	23,10	23,11	0
2,52	2,50	0,1910	312,0	0	24,03	23,83	24,13	+1,2
5,02	5,0	0,1716	295,0	0	25,27	24,71	25,10	+1,5
7,03	7,0	0,1794	318,0	0	26,10	25,00	25,40	+1,6
10,63	10,6	0,1805	371,0	—16,0	30,20	26,90	25,85	—4,[illegible]

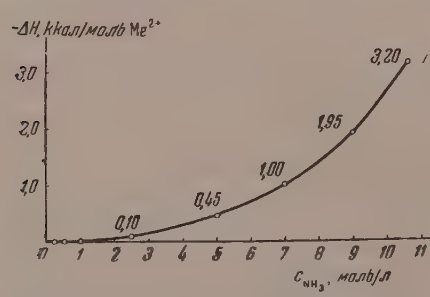
стоянным и вполне определенным. Зависимость теплот разведения аммиака от его концентрации показана на рис. 1.

Эти данные одинаково применимы при вычислении теплот комплексообразования как для никеля, так и для меди при соответствующих концентрациях.

Другими поправками, кроме учтенных ранее поправок на радиацию, в условиях наших опытов можно было пренебречь.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1 и 2, теплоты комплексообразования возрастают по абсолютному значению с повышением концентрации NH_3. Даже при высоких концентрациях аммиака (более 5 *моль/л*) тепловые эффекты продолжают увеличиваться, что свидетельствует о протекании процесса дальнейшего координирования молекул NH_3 вокруг центральных ионов никеля и меди.



Теплоты разведения аммиака водой, содержащейся в навеске раствора нитрата металла. $c_{NH_4NO_3} = 2$ *моль/л*

Из-за небольших различий в последовательных (ступенчатых) константах устойчивости аммиакатов не всегда удается достичь преобладания одного какого-либо комплекса в растворе. В большинстве случаев одновременно присутствуют два, три и большее число комплексных ионов. Поэтому определяемые опытным путем теплоты комплексообразования представляют собой средние значения из теплот образования нескольких комплексов.

Чтобы определить суммарные и последовательные теплоты образования отдельных комплексов, образующихся в системе, необходимо знать ионный состав раствора в каждом из опытов. В данном случае наиболее удобно воспользоваться «функцией образования» Бьеррума [2, 11] — $\bar{n}$, которая

ражается соотношениями:

$$\bar{n} = \frac{c_{\text{A связ.}}}{c^0_{\text{M}}} = \frac{c^0_{\text{A}} - \bar{c}_{\text{A}}}{c^0_{\text{M}}}, \tag{1}$$

е c^0_{M} — начальная концентрация иона металла в растворе; c^0_{A} — начальная концентрация аддента(аммиака); $\bar{c}_{\text{A}}$—равновесная концентрация аддента $c_{\text{A связь}} = c^0_{\text{A}} - \bar{c}_{\text{A}}$ — концентрация аддента, связанного в комплекс. Концентрация аддента, связанного в комплекс, равна

$$c^0_{\text{A}} - \bar{c}_{\text{A}} = \bar{c}_{\text{MA}} + 2\bar{c}_{\text{MA}_2} + 3\bar{c}_{\text{MA}_3} + \ldots + n\bar{c}_{\text{MA}_n}. \tag{2}$$

есь $\bar{c}_{\text{MA}}$, $\bar{c}_{\text{MA}_2}$ и т. д. — концентрация комплексов с одной, двумя и т. д. лекулами аддента, n — максимальное координационное число.

Подставляя выражение (2) в уравнение (1) и преобразуя его, получаем:

$$\bar{n} = \frac{\bar{c}_{\text{MA}}}{c^0_{\text{M}}} + 2\frac{\bar{c}_{\text{MA}_2}}{c^0_{\text{M}}} + 3\frac{\bar{c}_{\text{MA}_3}}{c^0_{\text{M}}} + \ldots + n\frac{\bar{c}_{\text{MA}_n}}{c^0_{\text{M}}}, \tag{3}$$

авнение (3) примет следующий вид:

$$\bar{n} = \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + \ldots + n\alpha_n, \tag{4}$$

ли учесть, что отношения концентраций комплексов к общей концентрации металла представляют собой относительные доли соответствующих мплексов, т. е.

$$\alpha_1 = \frac{\bar{c}_{\text{MA}}}{c^0_{\text{M}}}, \quad \alpha_2 = \frac{\bar{c}_{\text{MA}_2}}{c^0_{\text{M}}}, \ldots, \alpha_n = \frac{\bar{c}_{\text{MA}_n}}{c^0_{\text{M}}}. \tag{5}$$

Концентрацию каждого комплексного иона можно выразить через его нстанту устойчивости β и равновесные концентрации иона металла и денда, например:

$$\bar{c}_{\text{MA}} = \beta_1 \bar{c}_{\text{M}} \bar{c}_{\text{A}}, \quad \bar{c}_{\text{MA}_2} = \beta_2 \bar{c}_{\text{M}} \bar{c}^2_{\text{A}}, \ldots, \bar{c}_{\text{MA}_n} = \beta_n \bar{c}_{\text{M}} \bar{c}^n_{\text{A}}. \tag{6}$$

щая концентрация металла определяется выражением:

$$c^0_{\text{M}} = \bar{c}_{\text{M}} + \bar{c}_{\text{MA}} + \bar{c}_{\text{MA}_2} + \ldots + \bar{c}_{\text{MA}_n}. \tag{7}$$

сле подстановки выражений (6) и (7) в уравнения (5) и преобразований лучаем:

$$= \frac{\beta_1 \bar{c}_{\text{A}}}{1 + \beta_1 \bar{c}_{\text{A}} + \beta_2 \bar{c}^2_{\text{A}} + \ldots + \beta_n \bar{c}^n_{\text{A}}}, \quad \alpha_2 = \frac{\beta_2 \bar{c}^2_{\text{A}}}{1 + \beta_1 \bar{c}_{\text{A}} + \beta_2 \bar{c}^2_{\text{A}} + \ldots + \beta_n \bar{c}^n_{\text{A}}} \text{ и т. д.}$$

ли, в общем виде, относительная доля любого комплексного иона равна

$$\alpha_i = \frac{\beta_i \bar{c}^i_{\text{A}}}{1 + \beta_1 \bar{c}_{\text{A}} + \beta_2 \bar{c}^2_{\text{A}} + \ldots + \beta_n \bar{c}^n_{\text{A}}}. \tag{8}$$

При рассмотрении уравнений (8) и (4) видно, что между $\bar{c}_{\text{A}}$, α_i и $\bar{n}$ ществует определенная зависимость: каждому значению $\bar{c}_{\text{A}}$ соответству- определенный ионный состав раствора, выраженный в относительных олях отдельных комплексов, и только одно значение $\bar{n}$.

Эти величины связаны, в свою очередь, с c^0_{M} и c^0_{A} равенством (1), кото- ре удобно записать в виде:

$$c^0_{\text{A}} = \bar{n} c^0_{\text{M}} + \bar{c}_{\text{A}}. \tag{10}$$

Значения c_{M}^0 и c_{A}^0 известны для каждого опыта. Для определени ионного состава раствора необходимо на основании простейших расчето по закону действия масс задаться величиной $\overline{c}_{\text{A}}$, рассчитать относительны доли по уравнению (8), найти затем $\overline{n}$ по уравнению (4) и по уравнению (1 определить c_{A}^0. Если получаемое значение c_{A}^0 совпадает в пределах $\pm 0{,}5\%$ с фактической суммарной концентрацией адденда, то это означает, чт величина $\overline{c}_{\text{A}}$ задана правильно, и соответствующие ей значения α_i выра жают относительное содержание комплексных ионов в растворе дл данного опыта. В противном случае расчеты следует повторить уже другим значением $\overline{c}_{\text{A}}$, причем совпадение достигается путем ряда последо вательных приближений. В табл. 1 и 2 указаны найденные таким спо собом равновесные концентрации аммиака.

Общая теплота комплексообразования $\Delta\overline{H}$, получаемая непосредствен из опыта, связана с теплотами образования отдельных комплексов и и относительными долями следующим уравнением:

$$\Delta\overline{H} = \alpha_1\Delta H_1 + \alpha_2\Delta H_2 + \alpha_3\Delta H_3 + \ldots + \alpha_n\Delta H_n, \qquad (11)$$

которое было использовано нами для нахождения суммарных теплот обра зования отдельных комплексов (ΔH_1, ΔH_2 и др.).

В зависимости от концентрации аммиака относительные доли некоторы комплексов оказывались ничтожно малыми, и при расчете ими можн было пренебречь.

Теплоты образования моноамминов никеля и меди находились, ка указывалось выше, по теплотам смешения раствора NH_3 с большим из бытком раствора соли металла. В этом случае присутствовали практичес только однокоординированные комплексы, и опытное значение $\Delta\overline{H}$ посл учета поправок было равно ΔH_1, т. е. теплоте образования комплексног иона с одной молекулой NH_3. ΔH_2, ΔH_3 и др. определялись из опытов в которых наблюдалось наибольшее относительное содержание соответ ствующего комплекса. Затем эти первоначальные значения теплот обра зования уточнялись путем ряда последовательных приближений с тем чтобы они достаточно хорошо удовлетворяли уравнениям типа (11), со ставленным для всего исследуемого диапазона концентраций аммиака. Отклонения опытных значений общих теплот образования от величи $\Delta\overline{H}$, получившихся при обратной подстановке найденных теплот обра зования отдельных комплексов в каждое из указанных уравнений, поме щены в табл. 1 и 2. Эти отклонения составляют в большинстве случае $\pm 1\%$, и они характеризуют точность определения суммарных и последо вательных теплот образования, приведенных в табл. 3 и 4. Последователь ные теплоты образования определены по разности суммарных тепло образования отдельных комплексов.

При концентрации аммиака 10,6 *моль/л* наблюдается весьма значитель ное расхождение (превышающее 1 *ккал/моль*) между вычисленными и най денными на опыте общими теплотами образования комплексов мед (табл. 2). Наличие такого расхождения нельзя объяснить ошибками опы та или неточностью расчета. По-видимому, здесь протекает неучитывае мый нами при расчетах процесс образования комплексов с координацион ным числом выше пяти. Следует отметить, что ранее А. К. Бабко [12] Кубота [13] и Дей [14] высказывали мнение о возможности существова ния ионов $Cu(NH_3)_6^{2+}$ в растворах с высокими концентрациями NH_3. Эт же положение было доказано одним из нас совместно с сотрудниками [15]

Сопоставление полученных нами результатов с имеющимися термо химическими данными других авторов [4—7] показывает, что при обще относительном согласовании расхождение в отдельных случаях дости гает 10%. В основном это можно объяснить тем, что в цитируемых рабо

іх могли иметь место неточности, связанные с малой чувствительностью рименеиных калориметров и с неполным учетом возможных поправок.

Некоторыми авторами допущены существенные ошибки в определении вычислении теплот комплексообразования. Так, Файф [5], измерив теплоту смешения соли никеля с молярным раствором NH_3 при 14—17° С, ринимает ее за теплоту образования иона $Ni(NH_3)_6^{2+}$, тогда как в соответтвии с данными Бьеррума [2] при этой концентрации аммиака в растворе находится 8% $Ni(NH_3)_4^{2+}$, 45% $Ni(NH_3)_5^{2+}$ и 47% $Ni(NH_3)_6^{2+}$. Естественно, что данные Файфа для теплоты образования иона $Ni(NH_3)_6^{2+}$ резко аниженны по абсолютному значению (18,9 *ккал/моль* в сравнении с 4,6 *ккал/моль* по нашим данным).

На основании полученных значений теплот образования аммиакатов соответствующих констант устойчивости нами рассчитаны изменения нтропии для процессов комплексообразования типа:

$$M^{2+} aq + nNH_3aq = M(NH_3)_n^{2+}aq$$
$$M (NH_3)_{n-1}^{2+}aq + NH_3aq = M (NH_3)_n^{2+} aq,$$

где $n = 1—6$ для никеля и $n = 1—5$ для меди.

Значения ΔH, как указывалось выше, находились нами при 26,8° С, а константы устойчивости определены при температуре 30° С [2]. Однако, как показывает расчет по уравнению изобары, температурная разница в 3,2° лишь незначительно изменяет величину $\lg K_{уст}$ (менее 1%).

Вычисленные значения ΔS, а также ΔZ ($\Delta Z = -RT \ln K_{уст}$), приводятся в табл. 3 и 4. Все термодинамические величины в этих таблицах относятся к ионной силе, создаваемой двумолярным раствором NH_4NO_3. Суммарные значения ΔH и ΔS для ди- и тетраммина меди довольно близки к данным Спайка и Перри [16], полученным косвенным путем.

Как видно из табл. 3 и 4, каждая последующая молекула аммиака присоединяется к центральному иону примерно с одинаковым выделе-

Таблица 3

Изменение термодинамических функций при образовании аммиачных комплексов никеля

Число молей NH_3	$pK_{нест.}$		ΔZ, *ккал/моль*		ΔH, *ккал/моль*		ΔS, э. е.	
	сумм.	послед.	сумм.	послед.	сумм.	послед.	сумм.	послед.
1	2,80	2,80	—3,84	—3,84	—4,0	—4,0	—0,5	—0,5
2	5,04	2,24	—6,92	—3,08	—8,0	—4,0	—3,6	—3,1
3	6,77	1,73	—9,30	—2,38	—12,0	—4,0	—9,0	—5,4
4	7,96	1,19	—10,93	—1,63	—16,0	—4,0	—16,9	—7,9
5	8,71	0,75	—11,96	—1,03	—20,3	—4,3	—27,8	—10,9
6	8,74	0,03	—12,00	—0,04	—24,6	—4,3	—42,0	—14,2

Таблица 4

Изменение термодинамических функций при образовании аммиачных комплексов меди

Число молей NH_3	$pK_{нест.}$		ΔZ, *ккал/моль*		ΔH, *ккал/моль*		ΔS, э. е.	
	сумм.	послед.	сумм.	послед.	сумм.	послед.	сумм.	послед.
1	4,15	4,15	—5,70	—5,70	—5,6	—5,6	+0,3	+0,3
2	7,65	3,50	—10,50	—4,80	—11,1	—5,5	—2,0	—2,3
3	10,54	2,89	—14,48	—3,98	—16,7	—5,6	—7,4	—5,4
4	12,67	2,13	—17,40	—2,92	—22,0	—5,3	—15,3	—7,9
5	12,15	—0,52	—16,70	+0,70	—27,1	—5,1	—34,7	—19,4

нием тепла, которое составляет для никеля в среднем 4 *ккал/моль* и для меди в среднем 5,5 *ккал/моль*. Лишь для пятой молекулы NH_3 (табл. 4) оно несколько ниже средней для нитрата меди величины.

Факт примерного постоянства последовательных теплот образования аммиачных комплексов никеля и меди находится в противоречии с одним из известных общих положений Бертело о том, что энергия системы по мере усложнения ее состава постепенно истощается.

Характеризуя полученные данные по изменению энтропии (табл. 3 и 4), можно отметить две особенности.

Во-первых, присоединение одинакового числа молекул аммиака к ионам никеля и меди сопровождается примерно одинаковым изменением энтропии. Данные по изменению энтропии при последовательном комплексообразовании совпадают еще ближе. Так, при присоединении четвертой молекулы NH_3 изменение энтропии для никеля и меди равно — 7,9 э. е. Этим самым подтверждается высказанное ранее [17] правило примерного постоянства в изменении энтропии для некоторых однотипных реакций комплексообразования (одинаковый заряд, одно и то же число одних и тех же аддендов). В нашем случае исключение составляет лишь значение ΔS, полученное для процесса образования пентаммина меди (табл. 4).

Во-вторых, если рассматривать один и тот же комплексообразователь (никель или медь) и меняющееся число аддендов, то видно, что каждая последующая молекула NH_3 присоединяется с уменьшением изменения энтропии). Это происходит потому, что изменение энтропии определяется в основном разностью теплот гидратации исходных и образующихся частиц. В ряду реакций типа

$$M(NH_3)^{2+}_{n-1}aq + NH_3aq = M(NH_3)^{2+}_{n}aq$$

по мере увеличения числа присоединенных молекул аммиака (n) уменьшается, по-видимому, и разность теплот гидратации исходных и образующихся частиц, и в связи с этим уменьшается изменение энтропии [18].

Латимер и Джолли [1], изучая фторидные комплексы алюминия, также получили уменьшение изменения энтропии в процессе ступенчатого комплексообразования. Однако они объяснили это уменьшение тем, что при последовательном присоединении ионов фтора происходит изменение заряда комплексного иона. В случае же нейтральных аддендов изменения заряда не происходит, и поэтому, как полагают авторы, изменение энтропии при ступенчатом комплексообразовании должно оставаться постоянным. В качестве примера, подтверждающего это положение, авторы приводят аммиакаты серебра и меди, показывая путем расчетов, что присоединение каждой молекулы NH_3 сопровождается постоянным изменением энтропии, равным — 5,5 *ккал/град моль*.

Файф [5] принимает в первом приближении, что изменение энтропии на каждую молекулу воды, замещенную аммиаком около центрального иона, постоянно и равно разности энтропий плавления NH_3 и воды при 298° K, т. е.— 3 *кал/град моль*.

Эти сведения Латимера и Джолли [1] и Файфа [5] по изменению энтропии в процессе образования аммиакатов противоречат нашим данным, основанным на экспериментальном материале.

Полученные нами данные по тепловым эффектам и изменению энтропии дают возможность подойти к рассмотрению вопроса о понижении устойчивости аммиачных комплексов с повышением координационного числа. Выше указывалось, что последовательные теплоты образования аммиакатов примерно одинаковы для одного и того же комплексообразователя, а изменение энтропии при ступенчатом комплексообразовании непрерывно уменьшается. Очевидно, этот энтропийный эффект и является причиной уменьшения устойчивости аммиакатов никеля и меди с увеличением координационного числа.

Наличие литературных данных по константам устойчивости и получен-
к нами значений ΔH и ΔS для процессов ступенчатого образования
миакатов никеля и меди позволило оценить некоторые термодинами-
кие функции (ΔH, ΔZ и S) ряда комплексных ионов. Используемые
асчетах термодинамические данные для Ni^{2+} aq, Cu^{2+} aq и NH_3 aq были
ты из справочника Россини и др. [19]. Значение энтропии гидратиро-
ного иона никеля, приводимое в справочнике, весьма низко и вызы-
ет сомнение [20]. Поэтому мы воспользовались данными М. С. Барвин-
[21], который получил два значения для энтропии (—29,6 и —29,1 э. е.).
ми принято среднее значение —29,35 э. е. Рассчитанные термодинами-
кие функции для комплексных ионов никеля и меди приведены в табл. 5
. Они относятся к ионной силе, соответствующей 2 M раствору NH_4NO_3.

Таблица 5

рмодинамические функции для комп-ксных ионов никеля в водных растворах

ормула иона	ΔH_{300}, *ккал/моль*	ΔZ_{300}, *ккал/моль*	S_{300}, э. е.
iNH_3^{2+}	—38,62	—21,31	—3,55
$i(NH_3)_2^{2+}$	—61,94	—30,76	19,65
$i(NH_3)_3^{2+}$	—85,26	—39,51	40,55
$i(NH_3)_4^{2+}$	—108,58	—47,51	58,95
$i(NH_3)_5^{2+}$	—132,20	—54,91	74,35
$i(NH_3)_6^{2+}$	—155,82	—61,32	86,45

Таблица 6

Термодинамические функции для комплексных ионов меди в водных растворах

Формула иона	ΔH_{300}, *ккал/моль*	ΔZ_{300}, *ккал/моль*	S_{300}, э. е.
$CuNH_3^{2+}$	—40,31	—27,60	3,0
$Cu(NH_3)_2^{2+}$	—65,13	—38,77	27,0
$Cu(NH_3)_3^{2+}$	—90,05	—49,12	47,9
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	—114,67	—58,41	66,3
$Cu(NH_3)_5^{2+}$	—139,09	—64,08	73,6

Отдельные термодинамические данные для некоторых комплексных
онов меди, содержащиеся в справочнике Россини и др. [19] и в моногра-
ии Латимера [20], весьма значительно отличаются от наших данных и
ызывают сомнение.

ВЫВОДЫ

1. Определены теплоты смешения и теплоты образования аммиачных
комплексов никеля и меди на широком интервале концентраций реаги-
рующих веществ при температуре 26,8° С ($T = 300°$).

2. Определены теплоты образования отдельных комплексных ионов
типа $Ni(NH_3)_n^{2+}$ с $n = 1 - 6$ и $Cu(NH_3)_n$ с $n = 1 - 5$. При этом обнару-
жено, что теплоты присоединения каждой молекулы NH_3 в изученных
случаях примерно одинаковы (для одного и того же комплексообразова-
теля).

Среднее значение ΔH присоединения аммиака равно — 4 *ккал/моль*
для никелевых комплексов и 5,5 *ккал/моль* для комплексов меди.

3. Вычислено изменение энтропии в процессе ступенчатого образова-
ния аммиакатов никеля и меди. Оказалось, что присоединение каждой
последующей молекулы аммиака сопровождается уменьшением измене-
ния энтропии.

4. Оценены термодинамические функции (ΔH, ΔZ и S) для шести
комплексных ионов никеля и пяти комплексных ионов меди.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила
24.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Latimer a. W. L. Jolly, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 1549, 1953
2. J. Bjerrum, Ch. A., **35**, 6527, 1941.
3. J. Bjerrum, Chem. Rev., **46**, 381, 1950.
4. A. Bouzat, Ann. chim. phys., **29**, 358, 1903.
5. W. S. Fyfe, Journ. Chem. Soc., 2023, 1952.
6. К. Б. Яцимирский и З. М. Графова, Журн. общ. химии, **22**, 1726, 1952
7. К. Б. Яцимирский и З. М. Графова, Журн. общ. химии, **23**, 717, 1953
8. H. Sachse, Zs. phys. Chem., **143**, 94, 1929.
9. А. Н. Щукарев, Журн. прикл. химии, **7**, 259, 1934.
10. К. П. Мищенко и Ю. Я. Каганович, Журн. прикл. химии, **22**, 1078 1949.
11. J. Bjerrum u. P. Anderssen, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math-fus. **12**, № 7, 1945.
12. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, М.— Л., 1951.
13. Masao Kubota, Ch. A., **37**, 4010, 1943.
14. A. K. Dey, Ch. A., **40**, 6360, 1946; **41**, 5046, 1947.
15. К. Б. Яцимирский, З. М. Графова, Э. Натан, Тезисы докладов на III совещании по физ. хим. анализу, 1955 г.
16. C. G. Spike a. W. R. Parry, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 3770, 1953.
17. К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, **25**, 221, 1951.
18. К. Б. Яцимирский, Тезисы докладов на VI совещании по химии комплексных соединений, Москва, 1953.
19. F. D. Rossini a. oth., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, 1952.
20. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, М., 1954.
21. М. С. Барвинок, Журн. общ. химии, **20**, 208, 1950.

CHANGES IN THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS DURING STEPWISE COMPLEX FORMATION

THE AMMONIA COMPLEXES OF NICKEL AND COPPER

***K. B. Yatsimirskiĭ, P. M. Milyukov** (Ivanovo)*

Summary

The heats of mixing and of formation of ammonia complexes of nickel and copper have been determined at the temperature 26. 8° C ($T = 300°$) over a broad range of reactant concentrations. The heats of formation have been determined of separate complex ions of the type $Ni(NH_3)_n^{2+}$ with $n- = 1—6$ and $Cu(NH_3)_n^{2+}$, $n = 1—5$. It was found that the heats of addition of each NH_3 molecule in the cases studied are approximately equal (for a given complex). The average value of ΔH for ammonia addition is —4 *kg. cal./mole* for nickel complexes and —5.5 *kg. cal./ mole* for the copper.

The change in entropy has been calculated for the formation of nickel and copper ammines in stages. It was found that the addition of each following molecule of ammonia is accompanied by a decrease in the entropy change.

An estimation has been made of the thermodynamic functions (ΔH, ΔZ and S) for six complex ions of nickel and five complex ions of copper.

К ВОПРОСУ О ВЫРОЖДЕННОМ РАЗВЕТВЛЕНИИ

II. РОЛЬ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА

Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян

Известно, что процессы окисления углеводородов представляют собой сложные цепные реакции. Они характеризуются образованием большого числа стабильных промежуточных продуктов, которые могут обуславливать изменение механизма реакции в ходе превращения.

Согласно теории вырожденного разветвления, предложенной Н. Н. Семеновым [1, 2] для объяснения особенностей окисления углеводородов, промежуточный продукт вызывает разветвление цепей. В настоящее время представления о вырожденном разветвлении цепей при окислении углеводородов общепризнаны, и существует множество цепных схем для тех или иных конкретных реакций, учитывающих такого рода разветвление. Однако вопрос об элементарном механизме разветвляющего акта, т. е. о том, происходит ли разветвление на промежуточном продукте при молекулярном взаимодействии ($0 \to 2$), что соответствует представлениям Н. Н. Семенова, или при участии радикала цепи ($1 \to 3$), как это полагают Льюис и Эльбе [3] и В. В. Воеводский [4] до сих пор остается дискуссионным. Вместе с тем природу разветвляющего агента в каждом конкретном случае не всегда удается установить, особенно тогда, когда в реакции образуется несколько стабильных промежуточных продуктов, каждый из которых принципиально мог бы давать вырожденное разветвление.

Даже в случае окисления простейшего углеводорода предельного ряда — метана — вопрос о разветвляющем продукте решается на основании косвенных соображений. Большинство авторов считает ответственным за разветвление цепей при окислении метана формальдегид. В качестве доказательств разветвляющего действия формальдегида обычно приводят параллелизм между накоплением его в реакции и скоростью изменения давления и сильное действие формальдегида на период индукции реакции, наблюдавшееся в опытах Бона [5], Норриш [6], Ваппее [7] и других исследователей. Однако эти доказательства не являются однозначными, поскольку существенное, хотя и менее эффективное, действие на период индукции наблюдается и при добавках метилового спирта, муравьиной кислоты и воды.

Рассматривая кинетические уравнения цепных реакций, характеризующихся вырожденным разветвлением на промежуточном продукте, один из нас [8] установил кинетические особенности такого рода процессов и предложил новый количественный метод, позволяющий однозначно решить, какой из многих промежуточных продуктов реакции в действительности является разветвляющим.

Было установлено изменение механизма реакции, связанное с достижением стационарной концентрации разветвляющего продукта, с автоускоряющегося на характеризующийся постоянной скоростью. Теоретически было показано, что переход от самоускорения к постоянству скорости должен наблюдаться в реакции тем ярче, чем быстрее расходуется промежуточный продукт, ответственный за вырожденное разветвление, т. е. чем раньше устанавливается стационарная концентрация его. В том случае, когда последняя устанавливается в самом начале процесса, пока расход исходных веществ пренебрежимо мал, скорость реакции сначала должна расти до максимального значения, соответствующего стационарной концентрации разветвляющего агента, а затем оставаться постоянной до тех пор, пока не начнет сказываться выгорание исходных веществ.

Критерием того, что данный продукт действительно обуславливает вырожденное разветвление цепей, является полное уничтожение периода индукции реакции при добавках этого промежуточного продукта в исходную смесь, количественно точно соответствующих максимальным, образующимся в реакции без добавок при данных условиях. Реакция в этом случае должна имитировать неразветвленную и идти с самого начала с постоянной скоростью, строго соответствующей по величине максимальной скорости, наблюдающейся в данных условиях реакции без добавок.

Установление постоянной скорости окисления исходного углеводорода после периода индукции наблюдалось по изменению давления Кистяковским и Спенсом [9] при окислении ацетилена, Стиси и Плюисом [10] при окислении этилена, Боном и Гарднером [5], Хиншельвудом [11], Норишем [6] и Ваппее [7] при окислении метана.

Однако ни в одной из цитированных работ не обращалось внимания на то, что эти кинетические явления характерны для цепных реакций с вырожденным разветвлением на промежуточном продукте и связаны с установлением стационарной концентрации последнего.

С целью количественной проверки теоретических выводов и применения предложенного метода для установления природы разветвляющего продукта, в настоящей работе исследовалось кинетическое поведение промежуточных продуктов окисления простейшего предельного углеводорода — метана и влияние их на кинетику реакции.

Влияние добавок промежуточных продуктов на кинетику окисления различных углеводородов изучалось неоднократно [5—7, 12—15]. При исследовании окисления метана этот прием впервые был применен Боном [4], а в случае высших углеводородов — В. Я. Штерн и С. Е. Поляк [12, 13].

Мы использовали этот кинетический прием количественно для установления природы разветвляющего агента при окислении метана. Вопрос об элементарном механизме разветвляющего процесса в данной работе не рассматривается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента. Исследование проводилось в струевых и статических условиях, в интервале температур от 423 до 700 °С, при исходных давлениях реагирующей смеси от 220 *мм* рт. ст. до атмосферного. Время контакта менялось от 0,02 сек. до 2 час. Струевая методика проведения опытов и соответствующая экспериментальная установка были подробно описаны в предыдущей статье [16].

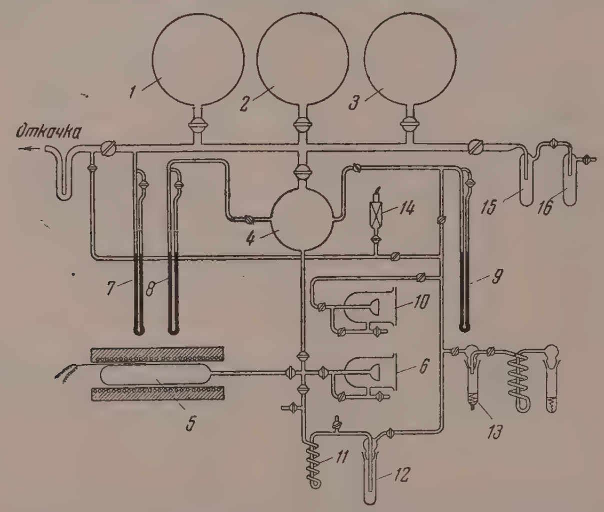


Рис. 1. Схема вакуумной статической установки: *1, 2, 3* — колбы для смеси; *4* — перепускной сосуд; *5* — кварцевый реакционный сосуд; *6, 10* — мембранные манометры; *7, 8, 9* — ртутные манометры; *11* — змеевик; *12* — ловушка; *13* — система для получения мономерного CH_2O и подачи CH_2O и CH_3OH в исходную смесь; *14* — лампа вакуумметра (ЛТ-2); *15, 16* — ловушки для очистки исходных CH_4 и O_2

Схема вакуумной статической установки представлена на рис. 1. Реакционным сосудом служила кварцевая трубка *5*, диаметром около 40 *мм*, один раз обработанная плавиковой кислотой. На установке имелись: приспособление *13* для подачи в перепускной сосуд *4* продуктов реакции и змеевик объемом 91 *мл*, не изображенный на рисунке, для отбора проб на хроматографический анализ.

Формальдегид, метиловый спирт и другие продукты реакции могли подаваться в перепускной сосуд *4* из ловушки *13*. Мономерный газообразный формальдегид получался по Спенсу [17] при нагревании твердой пара-формы и вымораживался в пальце ловушки *13*.

Метиловый спирт перед подачей его в систему абсолютировался (т. кип. 64,65 °С).

Добавки промежуточного продукта во всех случаях производились в исходную смесь, т. е. в перепускной сосуд. Количество добавленного промежуточного продук-

а определялось по давлению, фиксируемому при помощи чувствительных мембранных манометров 6 и 10 или ртутного манометра 9, и проверялось химическими методами.

При давлениях формальдегида в перепускном сосуде, меньших 1 *мм* рт. ст., обнаружилось расхождение результатов определения его титрованием и по давлению (оттитровывалось примерно на 15% меньше CH_2O, чем подавалось в перепускной сосуд), хотя уменьшения давления в перепускном сосуде и образования сколь-либо заметного налета полимера на стенках колбы 4 и коммуникаций не наблюдалось. При расчетах количеств формальдегида, подаваемого в реактор, учитывалась соответствующая поправка. Поданный в перепускной сосуд метиловый спирт химически определялся полностью. Конденсируемые продукты реакции вымораживались жидким азотом в змеевике 11 и ловушке 12, из которых отбирались на анализ. Неконденсируемые газы отбирались на анализ после ловушек 11 и 12.

Методика анализов. Формальдегид анализировался титрованием (гидроксиламиновым методом) и полярографически. Метиловый спирт окислением хромовой смесью при нагревании (по А. И. Гуляевой [18]).

Двуокись углерода определялась разгонкой в калиброванный объем ($V = 1286$ *мл*) или поглощением 33% раствором КОН в аппарате типа ОРС'а.

Вода аналогично CO_2 определялась разгонкой в известный объем.

Неконденсируемые газы — кислород, окись углерода, метан и водород — определялись поглощающими растворами или сжиганием в аппарате типа ОРС'а и хроматографически, на угольной колонке длиной 3,5 *м* с применением в качестве газа-носителя двуокиси углерода [19].

Перекиси и муравьиная кислота в продуктах реакции не анализировались ввиду практического отсутствия их в условиях наших опытов.

В статических опытах с кварцевым сосудом, особенно в начале работы, мы наблюдали, как и все без исключения предыдущие авторы, сильную невоспроизводимость результатов, которая исчезала при длительной обработке стенок сосуда идущей реакцией. Во всех случаях в расчет принимались и сравнивались лишь результаты воспроизводимых опытов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку постоянная скорость окисления метана наблюдалась Боном, Норришем и Ваннее лишь по изменению давления, которое в сложных реакциях не всегда может служить достаточной характеристикой процесса, особенно при больших глубинах превращения, наши исследования были начаты с доказательства того, что постоянная скорость окисления исходного углеводорода действительно наблюдается и что она связана с установлением стационарной концентрации разветвляющего его продукта.

Для проведения опытов при малых глубинах превращения, когда изменение механизма реакции должно наблюдаться наиболее четко, мы воспользовались струевой методикой и инициировали реакцию небольшими гомогенными добавками (0,1%) окиси азота при высоких (650 и 700° С) температурах. В опытах снимались кинетика накопления формальдегида, метилового спирта и окиси углерода в продуктах реакции. Особое внимание в этих опытах уделялось выяснению закона накопления окиси углерода, которое служило мерой расходования исходного метана. Двуокись углерода в продуктах реакции практически отсутствовала, а расход метана не превышал 6% от исходного.

На рис. 2 представлены результаты опытов при 700° С, выполненных со смесью, соотношение между метаном и кислородом в которой было 2 : 1, разбавленной вдвое азотом. Легко видеть, что стационарная концентрация формальдегида в этих условиях достигается очень быстро и сохраняет длительное постоянство. Аналогичная зависимость во времени наблюдается, однако, и для метилового спирта. Окись углерода первоначально образуется автоускоренно, а во второй стадии, при временах контакта $\tau \geqslant 0{,}1$ сек., накопление ее идет практически по линейному закону, т. е. с постоянной скоростью.

Момент наступления постоянства скорости довольно близко совпадает с моментом достижения промежуточными продуктами стационарности.

Мы рассматривали эти опыты как качественные ввиду того, что погрешность определения окиси углерода по поглощению ее раствором полу-

хлористой меди в аппарате ОРС'а составляла не менее 4% от определяемой величины, даже при больших концентрациях СО, о чем свидетельствует разброс точек кинетической кривой.

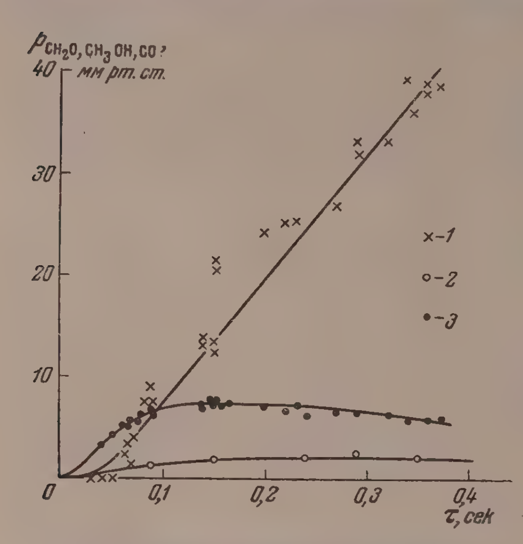


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов окисления при малых глубинах превращения (струевые опыты). Смесь $CH_4:O:N_2 = 2:1:3$; $NO = 0,1\%$; $T = 700°$ C; *1*—CO; *2*— CH_3OH; *3* — CH_2O

Из этих опытов, однако, можно было сделать качественный вывод, что постоянство скорости расходования углеводорода при окислении его действительно наблюдается с момента достижения промежуточным продуктом стационарной концентрации.

Независимое доказательство постоянства скорости окисления метана было получено при помощи метода раздельного калориметрирования при проведении некатализированной реакции в статических условиях при низких температурах. Как известно, при помощи этого метода, предложенного А. А. Ковальским, измеряется разность температур у стенки и в центре реакционного сосуда, пропорциональная скорости тепловыделения в любой момент реакции. Скорость тепловыделения, в свою очередь, пропорциональна скорости реакции. Таким образом при помощи метода

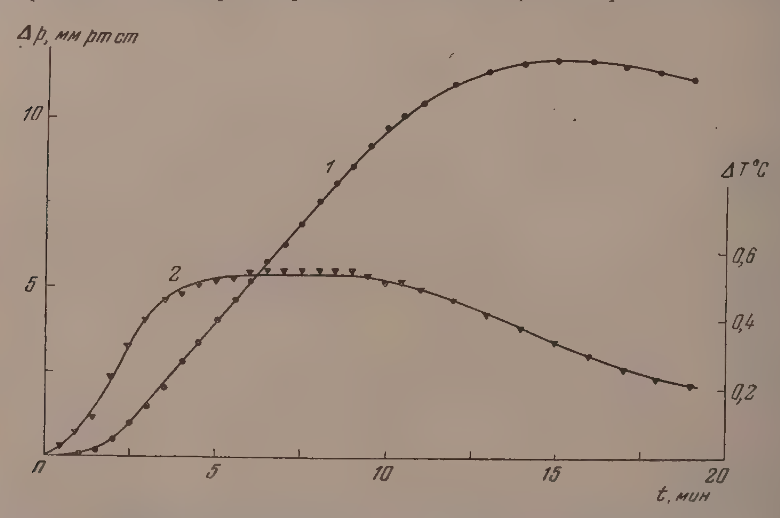


Рис. 3. Изменение давления и скорости реакции во времени $CH_4:O_2 = 1:1$; $T = 482°$ C, $P_0 = 223$ *мм* рт. ст. *1*— характеризует изменение во времени Δp; *2* — характеризует изменение ΔT.

раздельного калориметрирования можно непосредственно измерить скорость реакции.

На рис. 3 приведены кинетические кривые изменения давления *1* и

зности температур 2 между центром и стенкой реакционного сосуда, о равносильно изменению скорости окисления метана во времени, иятые при 482° С для эквимолекулярной смеси метана с кислородом ри исходном давлении 223 *мм* рт. ст.

Кинетическая кривая изменения давления Δp имеет участок постоянного наклона, достигаемый вскоре после конца периода индукции. з рис. 3 видно, что скорость реакции симбатно растет, а затем длительное ремя остается постоянной. Падение скорости реакции при больших временах контакта связано, по-видимому, с выгоранием исходных веществ. екоторое запаздывание наступления постоянной скорости окисления етана, измеренной по ΔT, по сравнению с наблюдавшейся по изменению авления (Δp), обусловлено, вероятно, инерционностью гальванометра.

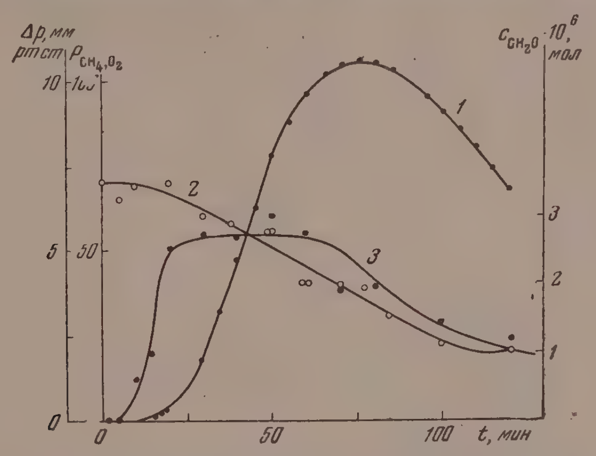


Рис. 4. Кинетические кривые. *1* — изменения давления (Δp), *2* — расходования метана и *3* — накопления формальдегида при окислении метана в стехиометрической смеси с кислородом ($CH_4:O_2 = 1:2$); 423° С; $p_0 = 235$ *мм* рт. ст.

В статических опытах при помощи хроматографии была непосредственно снята кинетика расходования метана. На рис. 4 представлены кинетические кривые изменения давления, накопления формальдегида и расходования метана при окислении его кислородом в стехиометрической смеси при 423° С и исходном давлении смеси 235 *мм* рт. ст.

Из рис. 4 отчетливо видна связь между нарастанием концентрации формальдегида, расходованием метана и изменением давления в реакции.

В начальной стадии — периоде индукции — происходит автоускоренное образование формальдегида и нарастание его концентрации до стационарной; при этом расход метана практически ничтожен, и видимого изменения давления в ходе реакции не наблюдается. Момент установления стационарности формальдегида совпадает с концом периода индукции, вслед за которым наступает постоянная скорость нарастания давления, и метан расходуется тоже с постоянной скоростью. Падению концентрации формальдегида соответствует остановка в изменении давления и дальнейшее сильное падение его. Вместе с тем кинетика расходования метана замедляется.

Все эти данные свидетельствуют о действительном изменении механизма реакции и установлении постоянной скорости окисления метана. Из этих опытов следовало, что постоянство скорости окисления метана действительно связано с достижением промежуточными продуктами стационарности. Однако они не решали одного из главных вопросов кинетики

окисления метана — вопроса о том, какой из промежуточных продукто[в] реакции является разветвляющим. Для однозначного решения этого вопроса мы воспользовались теоретически предложенным количественны[м] методом.

С этой целью были поставлены опыты по влиянию добавок формальдегида и метилового спирта на кинетику термического окисления метан[а] в стехиометрической смеси его с кислородом. Исследование проводилос[ь]

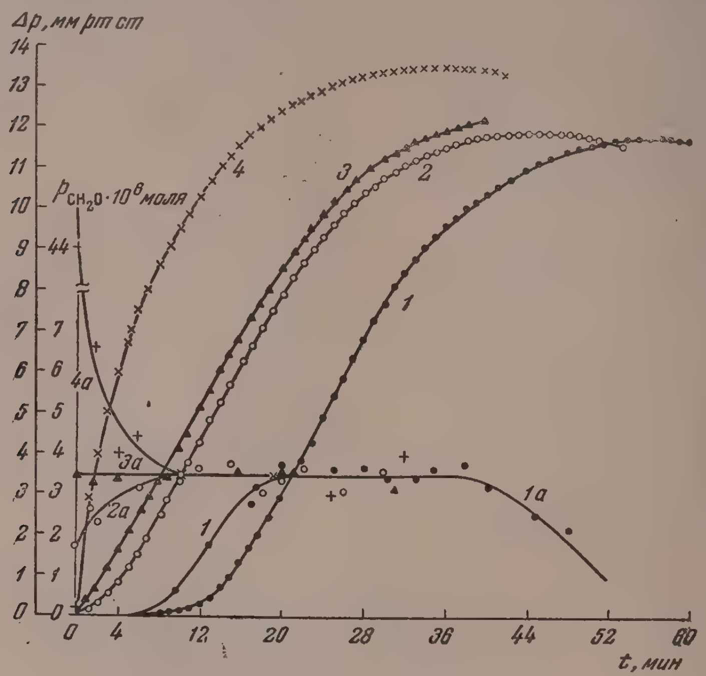


Рис. 5. Влияние формальдегида на кинетику окисления метана (опыты с добавками CH_2O) при 423° С и 235 *мм* рт. ст.

в статических условиях при исходном давлении реагирующей смеси 235 *мм* рт. ст., в интервале температур от 423 до 500 °С. Основные опыты были выполнены при низкой (423° С) температуре, так как наблюдаемые в этих условиях периоды индукции велики ($t_{инд}$ 12—13 мин.), и ускоряющее действие промежуточных продуктов проявляется наиболее четко.

Результаты опытов по влиянию добавок формальдегида на кинетику окисления метана представлены на рис. 5. Величины добавок CH_2O составляли 0,5; 1 и 12,6 стационарного количества, образующегося в реакции при данных условиях. Стационарное количество формальдегида при 423° С и 235 *мм* рт. ст. достигало $3{,}5—3{,}6 \cdot 10^{-6}$ моля. Кривая *1* рис. 5 характеризует изменение давления при окислении метана в чистой смеси. Соответствующее нарастание абсолютного количества формальдегида в реакции представлено кривой *1а*. В этом случае формальдегид достигает стационарности примерно через 18—20 мин. после начала реакции. Симбатно с нарастанием содержания формальдегида, окисление метана вначале идет с самоускорением, а затем с постоянной скоростью, соответствующей стационарной концентрации CH_2O, до тех пор пока не начинает сказываться расходование исходных веществ. Кривая *2* характеризует кинетику окисления метана в смеси, содержащей 0,5 стационарного количества формальдегида. Накопление его в этом случае описывается кривой *2а*, проведенной через экспериментальные точки. Из рис. 5 видно,

то в этом случае происходит быстрое нарастание концентрации формаль-
егида, и стационарное количество его достигается примерно через
мин. после начала реакции. Период индукции уменьшается до 2 мин., а
осле 5 мин. реакция идет с постоянной скоростью. Обращает на себя
нимание тот факт, что максимальное количество формальдегида, обра-
ующегося в процессе, одно и то же как при окислении метана в чистой
меси, так и в смеси, содержащей CH_2O. Из сравнения наклонов кинети-
еских кривых *1* и *2* видно, что добавки формальдегида практически не
меняют величины максимальной скорости окисления исходного углево-
орода; при этом лишь уменьшалось время ее достижения, что находится
полном согласии с теорией.

Кривая *3* характеризует кинетику окисления метана в смеси, содержа-
щей стационарную добавку (0,17% — 3,5 — $3 \cdot 10^{-6}$ моля) формальдегида.
Точки, обозначенные треугольниками, характеризуют изменение кон-
центраций формальдегида в реакции. Из рисунка видно, что абсолютное
количество формальдегида в этом случае в любой момент реакции остается
одним и тем же, а окисление метана идет без периода индукции и с самого
начала характеризуется постоянной скоростью, имитируя закон проте-
кания неразветвленной цепной реакции. Величины максимальных скоро-
стей, как видно из сравнения наклонов кривых *1* и *3*, в реакции без до-
бавок и со стационарной добавкой практически совпадают. Это точное
совпадение свидетельствует о том, что формальдегид действительно яв-
ляется единственным разветвляющим продуктом.

При добавке формальдегида, превышающей в 12,6 раза стационарное
его количество, поведение формальдегида характеризуется кривой *4а*.
Содержание его в смеси резко падает и за 10—12 мин. достигает стацио-
нарного значения (экспериментальные точки, в пределах разброса, ло-
жатся на прямую, соответствующую стационарности). Окисление метана
в этом случае идет с огромной скоростью, сильно превышающей величину
максимальной, характерной для окисления метана в чистой смеси. Она
быстро падает (см. кривую *4*) и достигает нормального (стационарного)
значения, совпадающего с постоянной скоростью окисления метана в чи-
стой смеси при данных температуре и давлении. Участок постоянной ско-
рости здесь мал ввиду быстрого достижения глубоких степеней превра-
щения.

Укажем, что качественно, совершенно аналогичны приведенным на
рис. 5 кривым *1* и *3*, кривые, характеризующие влияние стационарных
добавок формальдегида на окисление метана в смеси, содержащей
$2CH_4$ и $1O_2$ при 525° С, и исходном давлении 300 *мм* рт. ст., были получены
в работе Ваннее.

Из теории следовало, что кинетика накопления промежуточного
продукта, дающего вырожденное разветвление, описывается уравнением:

$$\xi = \frac{e^{(1+\alpha)\tau} - 1}{e^{(1+\alpha)\tau} + \alpha}, \tag{1}$$

при окислении метана в чистой смеси и

$$\xi = \frac{\varepsilon e^{(1+\alpha)\tau} - 1}{\varepsilon e^{(1+\alpha)\tau} + \alpha} \tag{2}$$

в том случае, если в исходную смесь с самого начала добавляется некото-
рое количество x_0 промежуточного продукта. В этих уравнениях:
$\zeta = x\frac{b}{a}$ — безразмерная концентрация промежуточного продукта; a —
константа образования промежуточного продукта; b — константа расхо-
дования его; α — безразмерный параметр, характеризующий эффектив-

ность вырожденного разветвления; τ — безразмерное время

$$\varepsilon = \frac{1 + \alpha\xi_0}{1 - \xi_0}.$$

Легко видеть, что при $x_0 = 0$ уравнение (2) переходит в уравнение (1). Скорость реакции описывается уравнением

$$\theta = \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha e^{(1+\alpha)\tau}}, \qquad (3)$$

где θ — безразмерная скорость реакции.

Задаваясь значением безразмерного параметра α, можно теоретически рассчитать кинетические кривые накопления формальдегида в условиях наших опытов без добавок и с добавками этого продукта в исходную смесь.

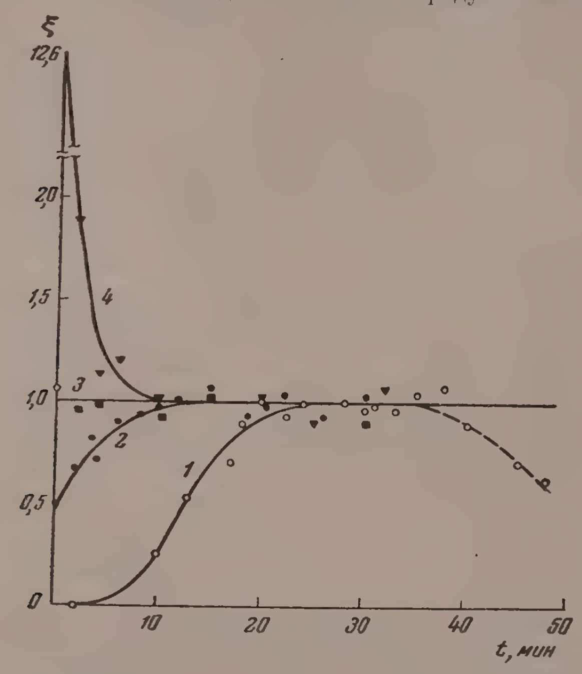


Рис. 6. Теоретически рассчитанные кинетические кривые накопления CH_2O в опытах с добавками его в исходную смесь. Точки—экспериментальные: *1* — для чистой смеси; *2*, *3*, *4* — для смесей с 0,5, 1 и 12,6 CH_2O от стационарного; $\alpha = 50$

За единицу безразмерной концентрации формальдегида было принято максимальное количество его, образующееся при окислении метана в чистой смеси. В наших опытах она равнялась 0,38 *мм* рт. ст. или 3,5—3,6·10^{-6} моля. Значения ξ в смесях, содержащих заранее добавленный формальдегид, равнялись 0,49; 1 и 12,6.

Результаты расчета, при значении безразмерного параметра $\alpha = 50$, представлены на рис. 6. Сплошными линиями показаны теоретически рассчитанные кинетические кривые накопления формальдегида. В виде различных точек нанесены экспериментальные данные, соответствующие предыдущему рис. 5.

Из рис. 6 видно, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на теоретические кривые. Пунктирной линией изображено экспериментально установленное падение концентрации формальдегида при

льших временах контакта. Оно происходит, по-видимому, за счет преладания расхода промежуточного продукта над его образованием, язанного с израсходованием исходных веществ, которое не учитывается орией.

Кинетика расходования метана могла быть легко рассчитана интегрированием уравнения (3)

$$\zeta = \ln \frac{e^{(1+\alpha)\tau} + \alpha}{1+\alpha}, \qquad (4)$$

е ζ — безразмерная концентрация израсходованного метана, связанія с изменением давления через максимальную концентрацию CH_2O $= \Delta p \frac{b}{a}\Big)$.

Вычисленные по формуле (4) кинетические кривые расходования мена представлены на рис. 7. Для значения α была взята та же величина

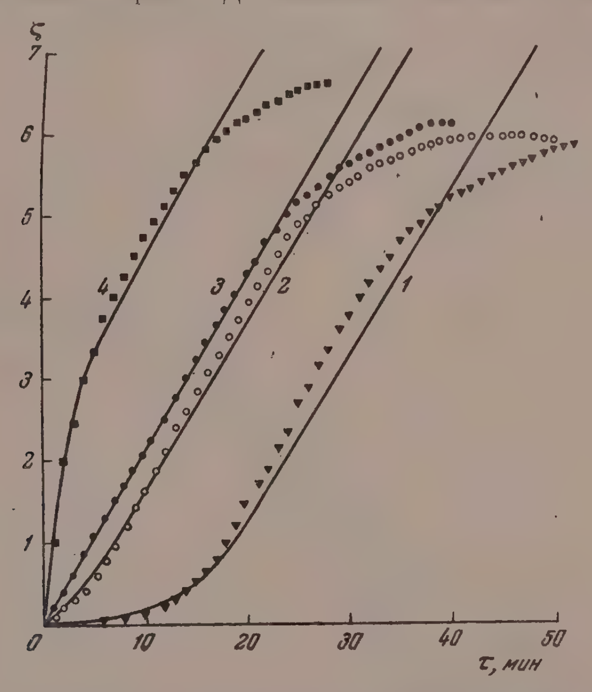


Рис. 7. Теоретические кривые расходования метана при окислении его в смесях CH_4: $O_2 = 1:2$, содержащих различные количества CH_2O. *1*—0; *2* — 0,5; *3* — 12,61; *4* — 12,6 CH_2O. Точки экспериментальные, $\alpha = 50$; $t = 423°$ C; $p_0 = 235$ *мм* рт. ст.

$\alpha = 50$), которая использовалась для расчета кинетики накопления ормальдегида. Сплошными линиями представлены рассчитанные кинеические кривые расходования метана, соответствующие четырем исследованным случаям. Соответствующими точками нанесены эксперименальные значения ξ, полученные при умножении наблюдаемых Δp на екий коэффициент $\varkappa$ ($\xi = \varkappa \Delta p$). Значение $\varkappa$ было подобрано из кривой, оответствующей стационарной добавке CH_2O, и численно равнялось $= 0{,}83$ *мм*$^{-1}$.

Из рисунка видно, что и в этом случае наблюдается достаточно близкое овпадение опытных и рассчитанных величин, особенно на ранней стадии еакции. Отклонение экспериментальных значений от теоретических,

наблюдающееся при больших временах контакта, обусловлено, во-первых, влиянием выгорания исходных веществ, не учитываемого теорией, и, во-вторых, тем, что при глубоких степенях превращения изменение давления не является строгой характеристикой расходования исходного углеводорода.

Количественное совпадение опытных и теоретических кривых накопления формальдегида и расходования метана свидетельствует о том, что формальдегид действительно является единственным продуктом реакции, обуславливающим вырожденное разветвление, и что никакой другой промежуточный продукт, в том числе и метиловый спирт, стационарные количества которого устанавливаются почти одновременно с формальдегидом, не вносит своей доли в процессы, ведущие к разветвлению цепей.

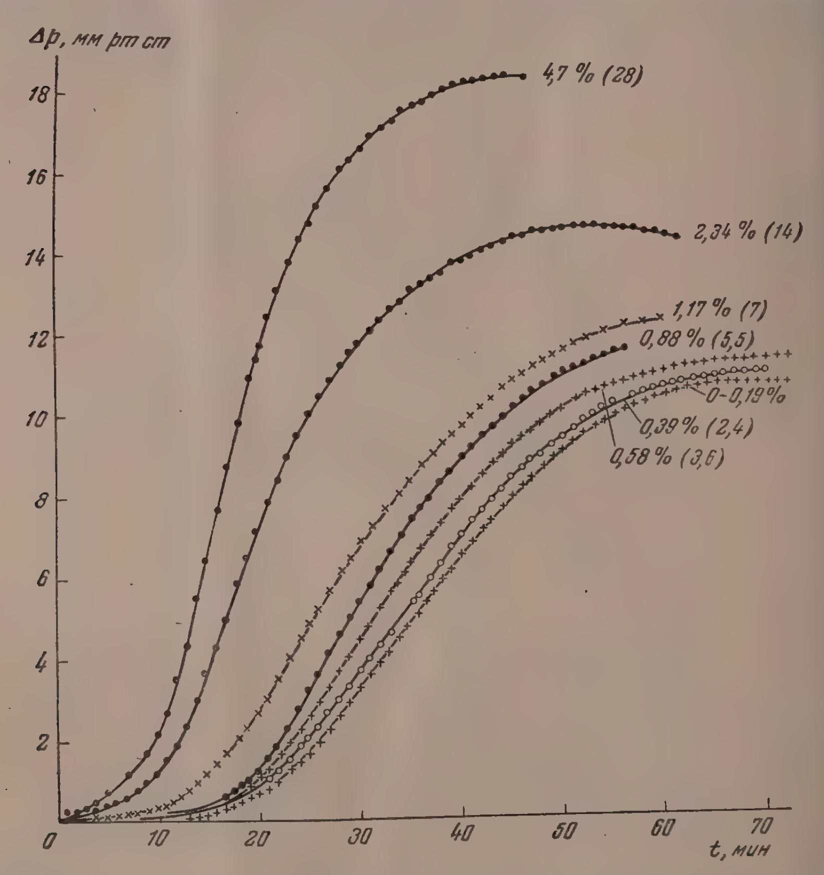


Рис. 8. Влияние метилового спирта на кинетику окисления метана. $CH_4:O_2=1:2$, $p_0=235$ *мм* рт. ст. при 423° С. Цифры у кривых соответствуют процентному содержанию CH_3OH в исходной смеси. Цифры в скобках обозначают величину добавки CH_3OH по отношению к стационарному количеству его

Однако из многочисленных данных предыдущих авторов [5] было известно, что добавки метилового спирта (от 0,25 до 2%) сильно сокращают период индукции окисления метана, хотя и не снимают его полностью. Представляло интерес выяснить причины такого ускоряющего действия метилового спирта на окисление метана. Опыты с добавками CH_3OH проводились* в тех же условиях, при которых изучалось действие фор-

* Эти опыты выполнены с участием студента МФТИ В. Т. Ильина.

альдегида (423° С, $p_0 = 235$ *мм* рт. ст.). Было установлено, что стационарное количество метилового спирта не превышает $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ моля, т. е. близко по величине к стационарному количеству формальдегида. На

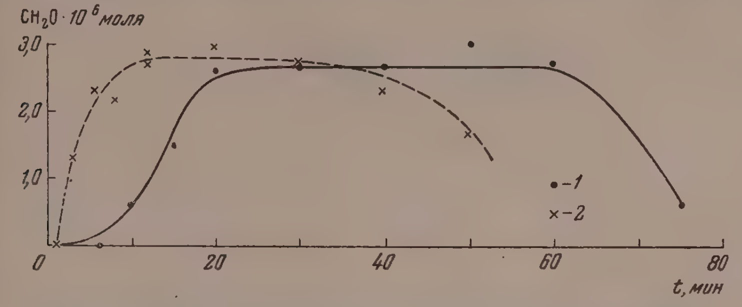


Рис. 9. Кинетика накопления CH_2O при окислении метана в чистой смеси и в смеси с добавкой 4,7% CH_3OH. $T = 423°$ С; $p_0 = 235$ *мм* рт. ст. *1* — смесь без CH_3OH; *2* — смесь с 4,5% CH_3OH

рис. 8 приведены кинетические кривые изменения давления при окислении метана в чистой смеси и в смесях, содержащих добавки метилового спирта от стационарного (0,16% в смеси) количества до превышающего последнее почти в 30 раз (28 раз, 4,7%).

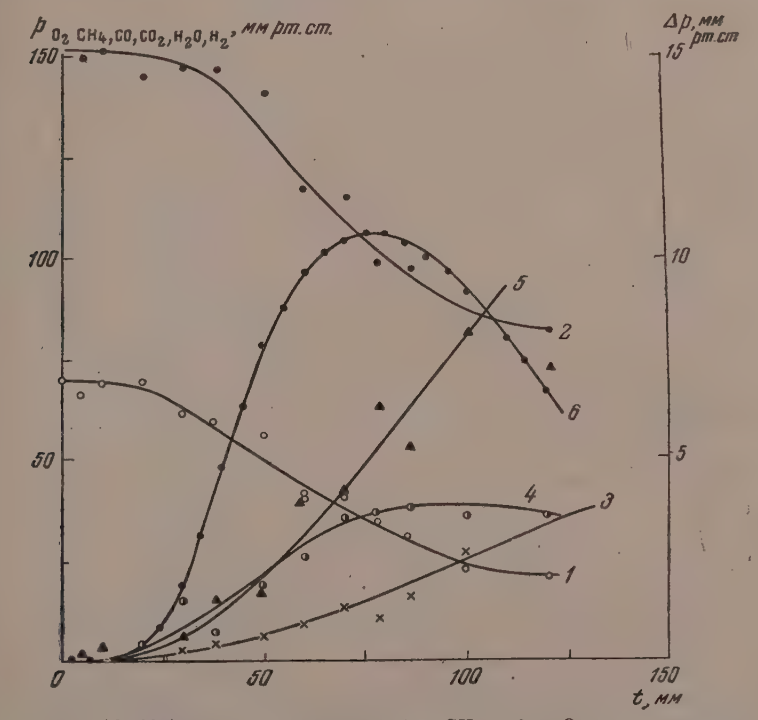


Рис. 10. Кинетика расходования: *1* — CH_4 и *2* — O_2, и накопления продуктов реакции при 423° С и 235 *мм* рт. ст. для случая чистой смеси: *3* — CO_2; *4* — CO; *5* — H_2O; *6* — Δp

Оказалось, что добавка метилового спирта, равная стационарному количеству, не оказывает никакого влияния на окисление метана (кине-

тические кривые для чистой смеси и смеси, содержащей стационарную величину CH_3OH, полностью совпадают). Это обстоятельство является дополнительным подтверждением того, что метиловый спирт, образующийся при термическом окислении метана, не играет никакой роли в процессе вырожденного разветвления.

С увеличением количества добавленного CH_3OH период индукции окисления метана уменьшается, однако даже при давлении спирта, в 28 раз превышающем стационарное, не снимается полностью.

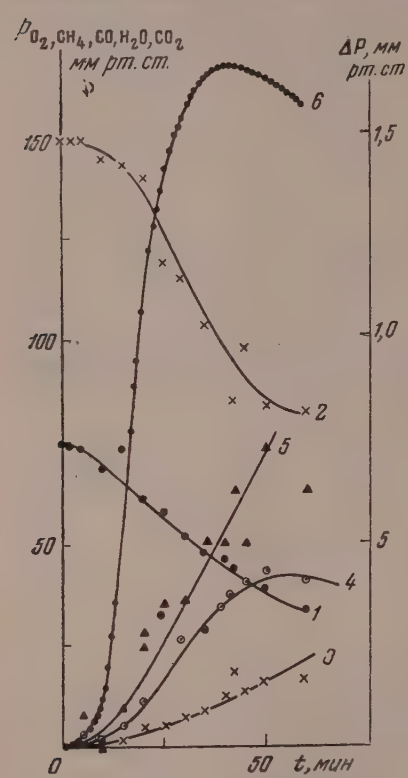


Рис. 11. Кинетика расходования: *1* — CH_4 и *2* — O_2, и накопления продуктов реакции при 423° С, 235 *мм* рт. ст. для случая смеси, содержащей 4,7% CH_3OH: *3* — CO_2; *4* — CO; *5* — H_2O; *6* — Δp

При измерении абсолютного количества формальдегида, образующегося в реакции с добавкой 4,7% CH_3OH (в 28 раз превышающей стационарную), оказалось, что оно лишь несколько выше (в 1,1 раза) образующегося при окислении чистой смеси и достигается вдвое быстрее (за 10 вместо 20 мин.), как это видно из кривой рис. 9.

Кривая *1* характеризует кинетику накопления CH_2O при окислении метана в чистой смеси, *2* — в смеси, содержащей CH_3OH в количествах, превышающих стационарные в 28 раз.

На основании этих опытов мы пришли к выводу, что уменьшение периода индукции окисления метана под действием метилового спирта связано с ускорением достижения формальдегидом стационарности, благодаря дополнительному образованию его при окислении метанола. Таким образом, если метиловый спирт и оказывает некоторое воздействие на окисление метана, то это происходит через посредство формальдегида. Увеличение скорости изменения давления Δp в реакции с добавками больших количеств метилового спирта (рис. 8) может быть объяснено окислением последнего, происходящим всегда с увеличением объема.

Следовательно, изменение давления в реакции в данном случае не может служить мерой скорости окисления исходного углеводорода.

Для доказательства того, что скорость окисления метана при добавках метилового спирта в исходную смесь практически не меняется (поскольку стационарные количества формальдегида в обоих случаях примерно одинаковы), были поставлены опыты с подробным анализом расходования исходных компонентов и накопления продуктов реакции.

На рис. 10 представлены кинетические кривые расходования метана и кислорода, накопления окиси, двуокиси углерода и воды в продуктах, реакции без добавок метилового спирта.

На рис. 11 представлены аналогичные кривые для случая окисления метана в смеси, содержащей 4,7% CH_3OH при прочих равных условиях. Поскольку содержание водорода в продуктах реакции в обоих случаях не превышало 2—3 *мм* рт. ст. (0,85—1,27% в газе), точки для него на

рис. 10 и 11 не нанесены. Баланс в этих опытах сходился с точностью до 1—2% по общему давлению и углероду и до 3% по O_2.

На рис. 12 в одинаковом масштабе приведены экспериментальные кривые изменения давления (*1* и *1а*), расходования CH_4 (*2* и *2а*) и O_2 (*3* и *3а*) при окислении метана в чистой смеси и смеси с добавкой 4,7% CH_3OH. Из сравнения наклонов кинетических кривых (*2* и *2а*) расходования метана видно, что скорости расходования его в обоих случаях примерно одинаковы. Некоторое повышение скорости расходования метана в опытах с добавками CH_3OH (в 1,1—1,12 раза) может быть объяснено увеличением стационарной концентрации формальдегида, которая тоже в этом случае (рис. 8) составляла 1,1 от концентрации CH_2O в реакции без добавок.

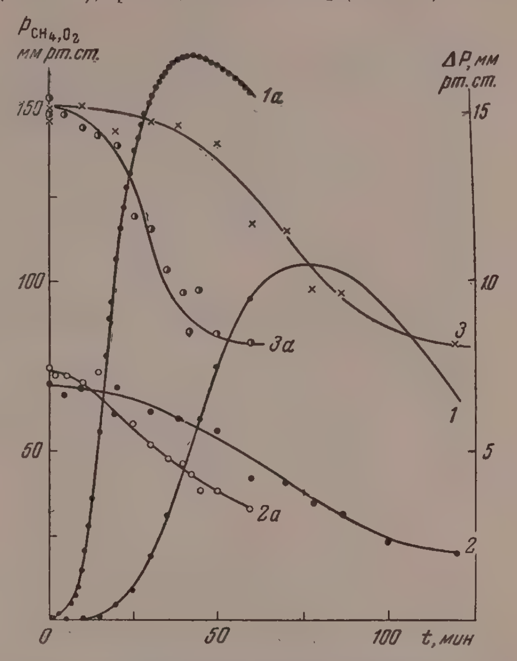


Рис. 12. Кинетические кривые изменения давления (*1* и *1а*), расходования метана (*2* и *2а*) и кислорода (*3*,*3а*) при окислении метана и чистой смеси (кривые *1*, *2*, *3*) и смеси, содержащей 4,7% CH_3OH (кривые *1а*, *2а*, *3*)

ВЫВОДЫ

1. На примере термического и катализированного NO окисления метана при высоких и низких температурах экспериментально подтверждена правильность теоретических выводов относительно кинетических особенностей реакции, протекающих с вырожденным разветвлением на промежуточном продукте. Четырьмя независимыми методами (по накоплению окиси углерода в продуктах реакции, изменению давления в ходе превращения, тепловыделению и кинетике расходования метана) показано изменение механизма реакции в ходе превращения с разветвленного цепного, характеризующегося самоускорением, на псевдонеразветвленный, характеризующийся постоянной скоростью. Экспериментально подтвержден вывод, что наступление постоянства скорости окисления исходного углеводорода связано с достижением стационарной концентрации промежуточного продукта, ответственного за вырожденное разветвление.

2. При помощи количественного метода установлено, что формальдегид является единственным продуктом, обусловливающим вырожденное разветвление цепей при окислении метана.

3. Установлено, что другой промежуточный продукт реакции — метиловый спирт — не оказывает никакого влияния на вырожденное разветвление. Сокращающее действие больших количеств метилового спирта, в десятки раз превышающих реально образующиеся в реакции, на период индукции окисления метана обусловлено дополнительным образованием разветвляющего продукта — формальдегида — и ускоренным достижением оптимальных концентраций последнего.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934, стр. 102.
2. Н. Н. Семенов, Zs. phys. Chem., B — 2, 464, 1931; Журнал физ. химии, 4, 4, 1933.
3. B. Lewis a. G. Elbe, Combustion, flame and explosions of gases, N. Y., 1951.
4. В. В. Воеводский и В. Н. Веденнев. ДАН, **106**, 679, 1956.
5. W. Bone a. J. Cardner, Proc. Roy. Soc., A **134**, 578, 1932.
6. R. Norrish a. S. Ford, Proc. Roy. Soc., A157, 503, 1936. R. Norrish Disc. Farad. Soc., Hydrocarbons, № 10, 296, 1951.
7. M. Vanpée a. F. Grand, Fuel, **34**, 433, 1955.
8. Н. С. Ениколопян, Журн. физ. химии. **30**, 769, 1956.
9. R. Spense a. J. Kistiakowsky, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 4837, 1930.
10. E. Steacie a. A. Plewis., Proc. Roy. Soc., **A 146**, 72, 1934.
11. R. Fort a. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A129, 284, 1930.
12. С. С. Полак и В. Я. Штерн, Журн. физ. химии, **27**, 631, 1953.
13. Н. Я. Черняк, В. Л. Антоновский, А. Ф. Ревзин и В. Я. Штерн, Журн. физ. химии, **28**, 240, 1954
14. К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль, ДАН (в печати).
15. И. В. Березин, Е. Н. Денисов и Н. М. Эмануэль, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, стр. 273.
16. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, Журн. физ. химии, **30**, 798, 1956.
17. R. Spence a. Wild, Journ. Chem. Soc., 338, 1935.
18. А. П. Гуляева и др., Анализ продуктов производства дивинила и этилового спирта по способу Лебедева, Госхимтехиздат, 1950.
19. Д. А. Вяхирев, Л. И. Брук и С. А. Гуглина, Труды Комиссии по аналитической химии, **6**, 137, 1955, Изд-во АН СССР.

ON THE THEORY OF DEGENERATE CHAIN BRANCHING

II. THE ROLE OF FORMALDEHYDE IN THE OXIDATION OF METHANE

L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan and *A. B. Nalbandyan* (*Moscow*)

Summary

With the oxidation of methane as example, the kinetic properties have been studied of chain reactions with degenerate branching at the intermediate product stage.

By means of 4 independent methods (pressure change, CO accumulation in the products, heat evolution and CH_4 consumption) it has been confirmed that during the course of the reaction the mechanism changes from autoacceleration to a pseudo-unbranched type, characterized by a constant rate.

The transition to constant rate has been shown to be associated with the establishment of a stationary state of the branching intermediate product. By means of a theoretically grounded method it has been shown that in the slow high temperature oxidation of methane (T = 420—700° C) formaldehyde is the only intermediate responsible for the degenerate chain branching.

It has been shown that methyl alcohol does not take part in the degenerate branching. The accelerating effect of large amounts (up to 4.7%) of methyl alcohol is connected with the additional formation of CH_2O during oxidation of the CH_3OH and hence to a speedier attaining of steady state values for the branching product — formaldehyde.

О МАКСИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ СТАБИЛЬНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В СЛОЖНЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ

Н. С. Ениколопян, Г. В. Королев, Г. П. Савушкина

Стабильные промежуточные продукты целого ряда реакций, идущих цепным путем (окисление углеводородов, крекинг и т. д.), имеют большое промышленное значение. Однако отсутствуют работы, касающиеся общих кинетических закономерностей образования сложных промежуточных продуктов.

Вопрос о природе предельных выходов в цепных реакциях, протекающих в несколько макроскопических стадий, был рассмотрен Н. М. Эмануэлем в связи с существованием начальных инициирующих реакций [1].

Всякая цепная реакция является по существу сложной реакцией, поскольку она состоит из ряда чередующихся элементарных актов. Однако необходимо различать цепные процессы, в ходе которых накапливаются стабильные промежуточные продукты (не радикалы), от цепных процессов, в которых стабильными являются лишь конечные продукты. В этом смысле цепные процессы образования HCl из Cl_2 и H_2, окисление H_2 (при низких давлениях), CO и т. д. являются простыми цепными реакциями, так как в ходе их образуются лишь короткоживующие активные центры (атомы и радикалы). Окисление углеводородов, крекинг и т. д. являются, напротив, сложными цепными реакциями, поскольку кроме конечных продуктов в них образуется ряд стабильных промежуточных веществ, которые по мере накопления либо начинают вступать в реакции с различными радикалами, имеющимися в реакционной системе, либо же распадаются молекулярным путем, зарождая радикалы, ведущие цепь,— вырожденное разветвление.

Это вносит существенные изменения в механизм реакции и обуславливает своеобразие кинетических закономерностей сложных цепных реакций по сравнению с простыми.

Таким образом, основное отличие простых цепных реакций от сложных заключается в том, что простые цепные реакции с самого начала и до конца протекают по единому цепному механизму, тогда как в сложных цепных реакциях механизм меняется в ходе превращения.

В теории вырожденного разветвления Н. Н. Семенова [2] рассматривался случай, когда стабильные промежуточные продукты, распадаясь молекулярным путем, зарождают активные центры с большей скоростью, чем исходные вещества. Кинетические закономерности реакций, протекающих с вырожденным разветвлением, были рассмотрены одним из нас [3].

Настоящая работа посвящена исследованию кинетических закономерностей образования и накопления стабильных промежуточных продуктов в сложных цепных реакциях с учетом расходования стабильных промежуточных продуктов как молекулярным путем, так и при реакциях продолжения цепи.

Рассмотрим сложную цепную реакцию типа

$$A \to B \to C. \tag{1}$$

Схему (1) нужно рассматривать, как символическое изображение протекания процесса в две стадии: цепное образование стабильного промежуточного продукта B из исходных веществ A и цепное расходование B с образованием конечных веществ C.

Независимо от конкретного детального механизма (1), если все стадии превращения цепные, скорость накопления B выразится уравнением:

$$\frac{d[B]}{dt} = \sum_{ij} a_{ij} n_i - \sum_{kl} b_{kl}[B] n_l, \quad i,\ j,\ k,\ l = 1,\ 2,\ 3, \ldots \tag{2}$$

где $\sum_{ij} a_{ij} n_i$ учитывает все элементарные процессы, приводящие к образованию B, $\sum_{kl} b_{kl}[B] n_l$ учитывает все элементарные процессы, приводящие к расходованию B, a_{ij} и b_{kl} — константы скоростей элементарных реакций или произведения констант на концентрацию соответствующего исходного или промежуточного продукта, n_i и n_l — концентрации соответствующих активных центров.

Очевидно, что наступит момент, когда скорость образования B станет равна скорости расходования, т. е.

$$\frac{d[B]}{dt} = 0,$$

и концентрация $[B]$ достигнет максимального значения.

Можно показать, что между n_i и n_l соответствует прямая пропорциональность. Допустим, что в реакции участвуют q активных центров, последовательно переходящих друг в друга, причем одна из стадий превращений протекает очень медленно, т. е. один из активных центров, реагируя с наименьшей скоростью, накапливается. Следовательно, гибелью всех активных центров, кроме медленного, можно пренебречь. Рассмотрим два принципиально различных случая:

1) Спонтанно зарождается медленный активный центр, т. е. и зарождение и гибель связаны с одним и тем же медленным активным центром.

2) Спонтанно зарождается быстрый активный центр.

Для случая первого изменение концентрации активных центров в ходе реакции описывается системой уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= w_0 + \sum_j a_{1j} n_j - g n_1 \\ \frac{dn_i}{dt} &= \sum_{ij} a_{ij} n_i \cdot \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} &(j = 1,\ 2,\ 3, \ldots, q); \\ &(j = 1,\ 2,\ 3, \ldots, q); \\ &(i = 2,\ 3, \ldots, q). \end{aligned} \tag{3}$$

При такой форме записи a_{ij} при $i = j$ будет представлять собой сумму всех констант расходования данного радикала в различных направлениях. После установления стационарной концентрации активных центров dn_1/dt и dn_i/dt обращаются в нуль. В этой системе все коэффициенты a_{ij} суть коэффициенты реакций продолжения цепи, при которых не происходит уничтожения свободной валентности, так как любой радикал, входя в реакцию продолжения цепи, сам погибает, но зато порождает другой радикал. Тогда суммирование уравнений системы (3) даст

$$w_0 - gn = 0$$

Следовательно, систему (3) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} &\sum_j a_{1j} n_j = 0 \quad (j = 1,\ 2,\ 3, \ldots, q); \\ &\sum_{ij} a_{ij} n_j = 0 \quad (i = 2,\ 3, \ldots, q). \end{aligned} \tag{4}$$

Поскольку система (4) является однородной, можно легко найти отно-
іение между всеми n_j, если детерминант системы равен нулю. Покажем,
то детерминант системы действительно равен нулю. Выпишем матрицу:

$$\begin{vmatrix} -a_{11} & \ldots & \ldots & \ldots & a_{1q} \\ a_{21} & \ldots & \ldots & \ldots & a_{2q} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{i1} & \ldots & -a_{ii} & \ldots & a_{iq} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{q1} & \ldots & \ldots & \ldots & -a_{qq} \end{vmatrix}.$$

По диагонали расположены суммы со знаком минус, а все остальные
лементы матрицы имеют знак плюс. В столбцах со знаком плюс повто-
яются те же элементы, которые входят в сумму $a_{ij}\,(j=i)$ со знаком
инус. Поэтому, прибавляя последовательно к элементам любой строки
лементы всех остальных строк, получим строку, состоящую лишь из
дних нулей, т. е. детерминант системы равняется нулю. Следовательно,
тношение всех неизвестных n_j будет равняться отношению алгебраических
юполнений элементов любой строки, т. е.

$$n_1 : n_2 : \ldots : n_q = A_{i1} : A_{i2} : \ldots : A_{iq}. \tag{5}$$

)чевидно, что в алгебраические дополнения A_{iq} не входят ни w_0, ни g.
Гаким образом концентрация одного активного центра связана с концен-
рацией любого другого соотношением:

$$n_i = \alpha_{ij}\, n_j \quad \begin{pmatrix} j = 1, 2, 3, \ldots, q \\ i = 2, 3, \ldots, q \end{pmatrix}, \tag{6}$$

де

$$\alpha_{ij} = \frac{A_{pi}}{A_{pj}} \; (p = 1, 2, \ldots, q). \tag{7}$$

Для случая второго система дифференциальных уравнений с учетом
стационарности запишется

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= w_0 + \sum_j a_{1j}\, n_j = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots, q), \\ \frac{dn_2}{dt} &= \sum_j a_{2j}\, n_j - g n_2 = 0, \\ \frac{dn_i}{dt} &= \sum_i a_{ij}\, n_j = 0 \quad (i = 2, 3, \ldots q), \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Очевидно, что детерминант системы в этом случае не равен нулю,
так как в него войдет g. Покажем, что в этом случае, так же как и в
первом, при условии, что цепи достаточно длинные, имеет место урав-
нение (6).

Длина цепи равняется отношению скорости продолжения цепи к скоро-
сти обрыва. Следовательно, в системе (8)

$$\frac{a_{22}}{g} \gg 1. \tag{9}$$

Решая систему (8), получим

$$n_i = \frac{D_i}{D}, \tag{10}$$

где D есть детерминант системы:

$$D_i = \begin{vmatrix} -a_{11}\, a_{12} \ldots & -w_0 \ldots & a_{1q} \\ a_{21} - a_{22} - q \ldots & 0 \quad \ldots & a_{2q} \\ \ldots\ldots\ldots & 0 \ldots\ldots & \ldots \\ a_{q1}\, a_{q2} \ldots & 0 \ldots\ldots & a_{qq} \end{vmatrix}. \tag{11}$$

Вынося w_0 и последовательно прибавляя к элементам второй строки соответствующие элементы остальных строк, получим

$$\begin{vmatrix} -a_{11} \, a_{12} \ldots\ldots 1 \ldots\ldots a_{1q} \\ 0 \;\; -g \ldots\ldots 1 \ldots\ldots 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_{q1} \, a_{q2} \ldots\ldots 0 \ldots\ldots a_{qq} \end{vmatrix}. \qquad (11')$$

Разложим полученные выражения по элементам второго столбца:

$$D_i = -w_0 \, [a_{12} A_{12} - gA_{22} + \ldots + a_{q2} A_{q2}]. \qquad (11'')$$

Очевидно, что все A_{i2} одного порядка; кроме того, все $a_{i2} A_{i2}$ одного знака, поскольку все они учитывают расход радикала n_2 по различным направлениям. Поэтому членом $-gA_{22}$ по сравнению с суммой остальных членов можно пренебречь в силу условия (9).

Для отношения концентраций активных центров, следовательно, получим

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{D_i}{D_j} = \alpha_{ij} \qquad (12)$$

где в α_{ij} не входят ни w_0, ни g.

Следует обратить внимание, что условие (6) получено вне зависимости от предположения о длине цепи, в то время как (12) справедливо лишь для длинных цепей.

Выше мы не учитывали возможности вырожденного разветвления. Скорость вырожденного разветвления a_0 значительно больше w_0, поэтому, начиная с некоторого момента времени, можно пренебречь w_0, и в уравнениях (3) и (8) вместо w_0 просто появится a_0.

Выражая n_i через n_l в (2) в соответствии с (6) или (12) и приравнивая нулю производную, легко видеть, что концентрации активных центров сократятся и $[B]_{\text{макс}}$, являясь лишь функцией коэффициентов продолжения цепи и концентрации исходных веществ, не зависит ни от концентрации активных центров, ни от w_0, ни от g:

$$[B]_{\text{макс}} = f(k_{ij} \, A_0), \qquad (13)$$

k_j — константы скорости элементарных процессов продолжения цепи, A_0 — концентрации исходных веществ.

Если учесть, что B может расходоваться цепным и не цепным путем, вместо (2), получим

$$\frac{d\,[B]}{dt} = \sum_{ij} a_{ij} n_j - \sum_{kl} b_{kl} n_l - c\,[B], \qquad (14)$$

где $c\,[B]$ учитывает скорость молекулярного расходования B. Подставляя вместо n_l $n_i \alpha_{il}$, предполагая для простоты, что α_{il} не зависит от $[B]$, и приравнивая нулю производную, получим

$$[B]_{\text{макс}} = \frac{a}{b + \frac{c}{n}} \qquad (15)$$

где

$$a = \sum_{ij} a_{ij} \alpha_{il}, \;\; b = \sum_{kl} b_{kl},$$

как видно, членом $\frac{c}{n}$ можно пренебречь при $\frac{c}{n} \ll b$, что может иметь место, когда молекулярный расход [B] пренебрежимо мал по сравнению с цепным расходом или при достаточно больших концентрациях активных центров. Следовательно, если стабильный промежуточный продукт

расходуется молекулярным путем, то увеличение концентрации активных центров увеличивает максимальную концентрацию стабильного промежуточного продукта.

Кроме того, очевидно, что с увеличением длины цепи максимальная концентрация стабильного промежуточного продукта также растет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная проверка полученных выше результатов проводилась на примере окисления метана. В настоящее время надежно установлено [4], что метан в основном окисляется по схеме

$$CH_4 \rightarrow CH_2O \rightarrow CO.$$

Обе стадии этого сложного процесса цепные; следовательно, максимальная концентрация формальдегида не должна зависеть от концентрации активных центров, осуществляющих цепную реакцию.

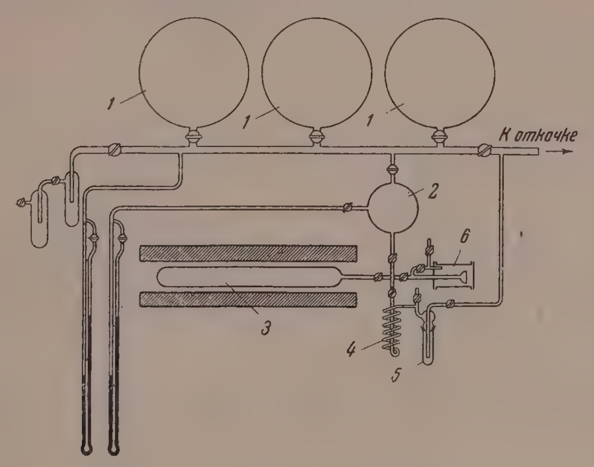


Рис. 1. Схема установки: *1* — колбы; *2* — перепускной сосуд; *3* — реакционный сосуд; *4* — змеевик; *5* — съемная ловушка; *6* — мембранный манометр

Опыты проводились на статической вакуумной установке рис. 1. Заранее приготовленная реакционная смесь из колбы *1* через перепускной сосуд *2* выбрасывалась в нагретый реакционный сосуд *3*. По истечении определенного промежутка времени после впуска реакционная смесь откачивалась из реакционного сосуда через змеевик *4*, охлаждаемый жидким азотом. Содержимое змеевика затем перемораживалось в пришлифованный отросток *5* и подвергалось полярографическому анализу на формальдегид.

Скорость реакции фиксировалась при помощи мембранного манометра *6*. Специальными опытами было показано [5], что изменение давления при окислении метана может служить мерилом скорости реакции, по крайней мере, в ее начальной стадии.

Известно, что скорость окисления метана сильно зависит от диаметра реакционного сосуда [6]; с увеличением последнего скорость реакции растет. Следовательно, гибель активных центров происходит на поверхности в диффузионной области или, по крайней мере, в переходной области. Поэтому, разбавляя смесь инертным газом, можно изменить скорость гибели активных частиц g; следовательно, можно изменить концентрацию активных частиц.

Опыты проводились в кварцевом реакционном сосуде, промытом H_2F_2, диаметром 57 *мм* и объемом 540 *см*³ при температуре 494 °С. В сосуд впускалось 53 *мм* рт. ст. стехиометрической смеси метана с кислородом с примесью 0,5% гомогенного катализатора NO_2 [7]. Затем давление реакционной смеси увеличивалось вдвое, вчетверо, в восемь раз (106, 212, 424 *мм* рт. ст.) разбавлением азотом, так что количество реакционной смеси в каждом опыте оставалось постоянным, равным 53 *мм* рт.ст.

Как видно из рис. 2, разбавление смеси азотом — увеличение давления затрудняет диффузию активных центров к стенке, уменьшает скорость их гибели и резко увеличивает концентрацию активных центров в реакцион-

ной зоне, что проявляется в виде резкого увеличения скорости реакции. Максимальная же концентрация $[CH_2O]$ при этом остается постоянной рис. 3, что находится в полном согласии с уравнением (13) или уравнением (15) при условии, что членом c/n в знаменателе можно пренебречь. Пренебрежительно малая величина c/n может быть обусловлена либо практическим отсутствием молекулярного расходования CH_2O при окислении метана в присутствии NO_2, либо очень большим значением концентрации активных центров (n_1), что естественно при инициировании примесью 0,5% NO_2.

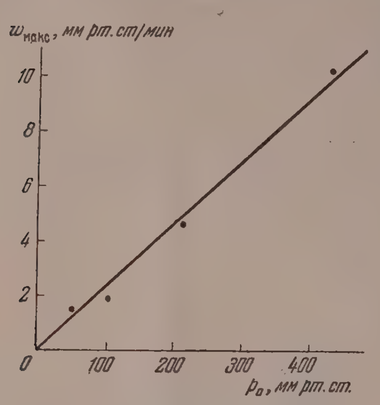


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости реакции от давления азота. Давление смеси $CH_4 + 2O_2 + 0,5\%\ NO_2$ 53 *мм* рт. ст. Диаметр сосуда 57 *мм*, $t = 494°$ C

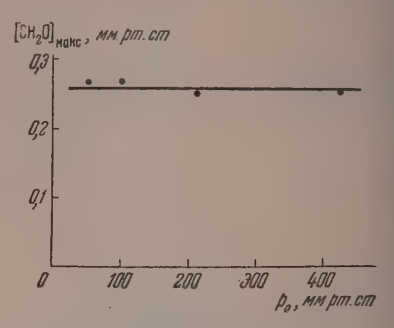


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации формальдегида от давления азота. Давление смеси $CH_4 + 2O_2 + 0,5\%\ NO_2$ 53 *мм* рт. ст. Диаметр сосуда 57 *мм*, $t = 494°$ C

Аналогичные результаты были получены при проведении реакции в тех же условиях в кварцевом реакционном сосуде диаметром 33 *мм*, объемом 125 *см*³, промытом H_2F_2. Из рис. 4 видно увеличение скорости

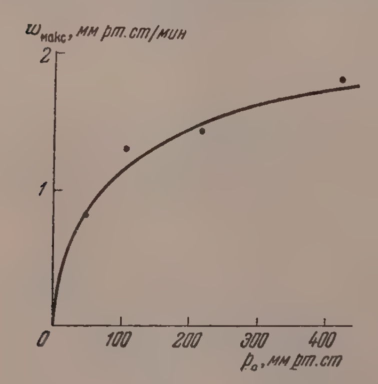


Рис. 4. Зависимость максимальной скорости реакции от давления азота. Давление смеси $CH_4 + 2O_2 + 0,5\%\ NO_2$ 53 *мм* рт. ст. Диаметр сосуда 33 *мм*, $t = 494°$ C

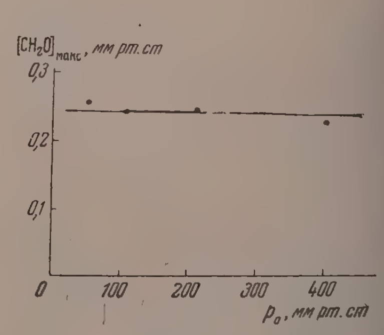


Рис. 5. Зависимость максимальной концентрации формальдегида от давления азота. Давление смеси $CH_4 + 2O_2 + 0,5\%\ NO_2$ 53 *мм* рт. ст. Диаметр сосуда 33 *м* $t = 494°$C

реакции с давлением, тогда как максимальная концентрация $[CH_2O]$ (рис. 5) остается постоянной и равной максимальной концентрации, полученной в сосуде диаметром 57 *мм*.

Опыты по влиянию изменения диаметра сосуда на скорость реакции и максимальный выход, как и следовало ожидать, показали полную сим-

тность с опытами по влиянию изменения давления. На рис. 6 показано еличение скорости реакции с увеличением диаметра сосуда. Максимальня концентрация $[CH_2O]_{макс}$ от диаметра не зависит (рис. 7).

При проведении опытов в сосуде диаметром 57 *мм*, заполненном насадй размером 11×11×1 *мм*, эффективный диаметр, естественно, не равлся 11 *мм*, а был меньше, поэтому на рис. 6 точка, отвечающая диатру 11 *мм*, должна быть несколько сдвинута влево, но качественно эта ивая правильно показывает увеличение скорости с диаметром.

Целью другой серии опытов ставилось изучение влияния изменения орости зарождения (w_0) и химической обработки стенок реакционного суда на скорость окисления метана и максимальную концентрацию рмальдегида.

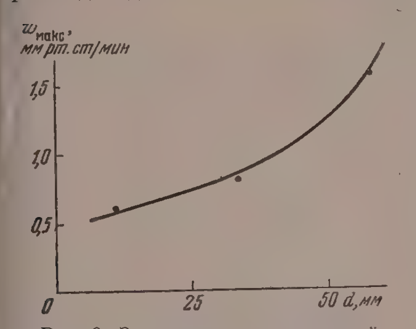


Рис. 6. Зависимость максимальной скорости реакции от диаметра сосуда. Давление смеси $CH_4 + 2O_2 + 0,5\% \ NO_2$ 53 *мм* рт. ст., $t = 494°$ C

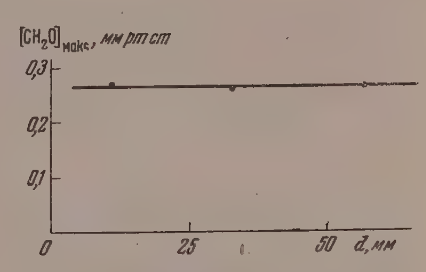


Рис. 7. Зависимость максимальной концентрации формальдегида от диаметра реакционного сосуда. Давление смеси $CH_4 + 2O_2 + 0,5\% \ NO_2$ 53 *мм* рт. ст., $t = 494°$ C

Если бы гибель активных центров происходила в чисто диффузионной ласти, обработка стенок сосуда не должна была бы влиять на скорость акции. Опыты в сосудах разного диаметра и в сосуде с насадкой, промых H_2O, H_2F_2, $K_2B_4O_7$ и KCl, наруживают зависимость скорости реакции от химической обботки сосуда, что указывает на гибель активных центров не в чисдиффузионной области, а, по-видимому, в переходной области. аксимальная концентрация во ех опытах оставалась постоянй. Результаты этих опытов поазаны в таблице.

Зависимость скорости реакции и максимальной концентрации $[CH_2O]_{макс}$ от обработки реакционного сосуда

Вещество	$F_{макс}$, *мм* рт. ст.	$w_{макс}$, *мм* рт. ст.
$K_2B_4O_7$ с насадкой, 0,1% NO_2	0,27	0,184
$K_2B_4O_7$ с насадкой, 0,5% NO_2	0,26	0,29
H_2F_2 с насадкой 0,5% NO_2	0,26	0,65
H_2F_2 без насадки, 0,1% NO_2 d = 23 *мм*	0,27	0,75
KCl без насадки 0,5% NO_2 d = 57 *мм*	0,26	1,5
H_2O без насадки 0,5% NO_2 d = 57 *мм*	0,25	1,72
H_2O без насадки, без NO_2, d = 57 *мм*	0,21—0,24	—

Как следует из опытов со смеми, содержащими 0,1 и 0,5% O_2 (таблица), значительное увеичение w_0 также приводит лишь повышению скорости окисления, вершенно не влияя не максимальую концентрацию $[CH_2O]_{макс}$, то полностью согласуется с уравнением (13), которое не содержит параетров, зависящих от w_0. Сильная невоспроизводимость не дает возможости сделать то же самое заключение на основании опытов со смесями, е содержащими NO_2 (таблица). Не исключена возможность, что в том случае максимальная концентрация $[CH_2O]_{макс}$ несколько ниже, то можно объяснить заметным молекулярным расходом формальегида (вырожденное разветвление) и концентрацией активных центров,

недостаточной для того, чтобы сделать член c/n в выражении (15) пренебрежительно малым.

Поскольку в выражение (13) входят константы продолжения цепи, каждая из которых зависит от температуры и концентрации исходных веществ, максимальная концентрация должна зависеть от температуры и состава исходной смеси.

В опытах, проведенных в интервале температур 464—512° С, найдено, что как скорость реакции (рис. 8), так и максимальная концентрация $[CH_2O]$ (рис. 9) увеличиваются с ростом температуры. Полученные

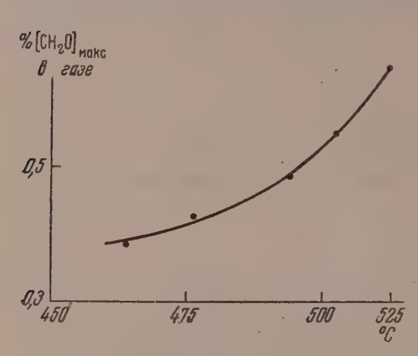


Рис. 8. Зависимость максимальной скорости реакции от температуры. Давление смеси $CH_4+2O_2+0{,}5\%\ NO_2$ 53 *мм* рт. ст.

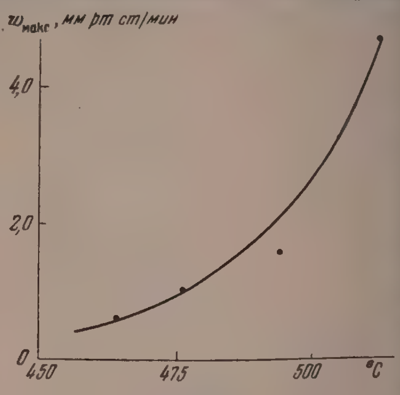


Рис. 9. Зависимость максимальной концентрации формальдегида от температуры. Давление смеси $CH_4+2O_2+0{,}5\%\ NO_2$ 53 *мм* рт. ст.

данные хорошо описываются уравнением Аррениуса. Вычислены энерги[и] активации для максимальной скорости $E = 46$ *ккал/моль* и для максимальной концентрации формальдегида $E = 10{,}6$ *ккал/моль*. Нужно отметить, что мы не придаем серьезного значения хорошему согласию наших данных с уравнением Аррениуса и полагаем, что этого совпадени[я] не будет наблюдаться при проведении опытов в более широкой температурной области.

Поскольку взаимодействие активных центров с метаном, приводяще[е] к образованию формальдегида, протекает с большей энергией активаци[и] (C — H связь 101 *ккал/моль* [8]), чем с формальдегидом (C — H связ[ь] 79 *ккал/моль* [8]), увеличение выхода формальдегида с ростом температур[ы] представляется вполне естественным.

ВЫВОДЫ

1. В сложной цепной реакции, протекающей в несколько стадий с об[-]разованием ряда стабильных промежуточных продуктов, показано, чт[о] между всеми активными центрами существует пропорциональность $n_i = \alpha_{ij} n_j$, где α_{ij} зависит только от констант скоростей элементарных пр[о]цессов продолжения цепи и концентрации стабильных промежуточны[х] веществ и не зависит от скорости зарождения w_0, вырожденного развет[в]ления a_0 и гибели активных центров g.

2. Рассмотрены два случая: а) медленным является активный цент[р] зарождающийся спонтанно или при вырожденном разветвлении; пропор[-]циональность между концентрациями активных центров существуе[т] всегда, независимо от длины цепи; б) зарождается быстрый активны[й] центр; пропорциональность существует только при длинных цепях.

3. Показано, что если стабильный промежуточный продукт образуетс[я] и расходуется цепным путем, его максимальная концентрация не зависи[т] от концентрации активных центров, т. е. не зависит от зарождения[,] вырожденного разветвления и гибели.

4. На примере окисления метана, протекающего по сложному механизму, показано, что максимальная концентрация стабильного промежуточного продукта не зависит от давления инертного газа, диаметра реакционного сосуда, обработки стенок сосуда, от гибели и концентрации гогенного катализатора NO_2 (зарождение). Максимальная концентрация сильно зависит от температуры: с ростом последней $[CH_2O]$ растет.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
2.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Ученые записки МГУ, вып. 174, 101, 1955; Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, М., стр. 117, 1955.
2. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, Л., 1934; Журн. физ. химии, 4, 4, 1933.
3. Н. С. Ениколопян, Журн. физ. химии, 30, 769, 1956.
4. И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН, вып. 5, 789, 1955.
5. Л. К. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, Журн. физ. химии, 30, 798, 1956.
6. K. G. W. Norrish a. S. G. Foord, Proc. Roy. Soc., A154, 297, 1936.
7. K. G. W. Norrish a. S. G. Reash, Proc. Roy. Soc., A176, 429, 1940.
8. Л. К. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, Журн. физ. химии, 31, 851, 1957.
9. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1954.

THE MAXIMUM CONCENTRATION OF STABLE INTERMEDIATES IN COMPLEX CHAIN REACTIONS

N. S. Enikolopyan, G. V. Korolev, G. P. Savushkina (Moscow)

Summary

It has been shown that for complex chain reactions A→B→C proceeding in two stages a proportionality exists between the active centers — $n_i = \alpha_{ij}(1)$, where α_{ij} depends only upon the concentration of the stable intermediate and does not depend upon the rate of initiation W_0, the degenerate branching, nor the destruction of the active centers g. If the active center arising spontaneously or during degenerate branching is slow, *1* is valid both for long and short chains; if, however, the active center is fast, *1* holds only for the case of long chains.

If the stable intermediate is formed and consumed by a chain mechanism, its maximum concentration has been shown to be independent of the active center concentration, i. e. independent of W_0, a_0, and g.

In the oxidation of methane, taking place according to the complex chain mechanism $CH_4 \rightarrow CH_2O \rightarrow$ final products, it has been found that the maximum CH_2O concentration does not depend upon the pressure of the inert gas, the diameter of the reaction vessel, the treatment of the vessel walls (destruction of the active centers) or possibly upon the concentration of the homogeneous catalyst NO_2 (formation of active centers) although the reaction rate and consequently the concentration of the active centers changes noticeably.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ТИТАНОСИЛИКАГЕЛЕЙ И АЛЮМОСИЛИКАГЕЛЕЙ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

А. И. Растрененко и И. Е. Неймарк

Каталитические процессы, протекающие на пористых катализаторах, неразрывно связаны с диффузионным переносом вещества в порах катализатора. Преобладающая часть активной поверхности пористого материала расположена внутри куска, поэтому скорость каталитического процесса зависит как от проникновения реагирующих веществ в поры катализатора, так и от легкости диффузии из них молекул продуктов реакции. Для того чтобы выяснить, как сказывается на протекании процесса удаление участков внутренней поверхности от периферии зерен катализатора, необходимо знать размеры и число пор, доступную поверхность и т. д. Изучение пористых подкладок и катализаторов с этой точки зрения не получило еще должного развития.

Из более старых работ, относящихся к выяснению роли структуры пористых тел в каталитических процессах, можно назвать работы Г. И. Чуфарова и его сотрудников, Холмса, Рамзая и Эльдера [1].

В работах Г. К. Борескова [2], опубликованных в последние годы, подробно рассмотрен вопрос о влиянии процессов переноса тепла и вещества на протекание промышленных реакций. Зависимость каталитических свойств силикагелей, алюмосиликагелей и др. от их пористой структуры изучалась в работах И. Е. Неймарка, Л. Х. Фрейдлина и Р. Ю. Шейнфайн, Г. К. Борескова и В. А. Дзисько, А. В. Агафонова и М. А. Калико, К. В. Топчиевой и сотр. [3]. В этих работах показано, что производительность, активность и избирательность катализаторов в значительной мере зависят от характера их пористой структуры. Оптимальный характер пористости контактов является не менее важным их качеством, чем химический состав. Поэтому вопросы подбора катализаторов с оптимальной пористостью для химических реакций являются вопросами первостепенной важности.

В настоящей работе была поставлена задача изучить влияние пористой структуры титаносиликагелей и алюмосиликагелей на их каталитическую активность. Объектом исследования нами выбрана реакция разложения муравьиной кислоты, катализируемая этими веществами.

Разложение муравьиной кислоты на различных катализаторах изучалось многими исследователями [4], однако никто из них не исследовал влияния пористой структуры контактов на протекание этой реакции.

ХАРАКТЕР ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ИССЛЕДОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Титаносиликагели и алюмосиликагели разной пористой структуры были получены по методам, разработанным в Институте физической химии АН УССР.

Для определения характера пористости катализаторов, их удельной поверхности, распределения объема пор по размерам, среднего радиуса пор изучались изотермы сорбции и десорбции в вакуумной установке с пружинными кварцевыми весами. Суммарный объем пор рассчитывался по разности обратных величин кажущейся и истинной плотностей. Объем сорбированного вещества в жидком состоянии при $p/p_s = 1$ определялся путем измерения величины сорбции метилового спирта или бензола из насыщенных паров.

В таблице дана структурно-сорбционная характеристика исследованных катализаторов, а на рис. 1—3 – изотермы сорбции и кривые распределения объема пор по их радиусам (структурные кривые).

Структурно-сорбционная характеристика применяемых катализаторов

Природа ?ализатора	Се я	Образцы	Кажущ. плотн., г/см³	Суммарный объем пор, см³/г	$\frac{v_a^*}{v_s}$	Объем адсорб. вещества в жидком состоянии (при $p/p_s = 1$), см³/г	Удельная поверхность, м²/г	Преобл. радиус пор, Å
?таносиликагели	I (13% TiO_2)	Т-21	1,39	0,28	1	0,30	645	<10
		Т-22	1,24	0,37	0,82	0,38	686	15
		Т-24	0,62	1,17	0,28	1,18	625	40
		Т-23	0,41	2,0	0,17	1,75	657	45
	II (22% TiO_2)	Т-11	1,32	0,34	0,8	0,34	539	<10
		Т-12	1,28	0,36	1,0	0,38	598	<10
		Т-14	1,07	0,51	0,46	0,52	569	15
		Т-13	0,38	2,21	0,13	2,20	598	45
?юмосиликагели	(6% Al_2O_3)	А-31	1,68	0,16	1,0	0,16	530	<10
		А-32	1,56	0,21	1,0	0,21	490	<10
		А-33	0,35	2,40	0,3	2,10	730	60
		А-36	0,47	1,70	—	1,73	760	—
		А-37	0,64	1,11	—	1,32	760	35

* v_a — объем адсорбционного пространства; v_s — объем сорбционных пор

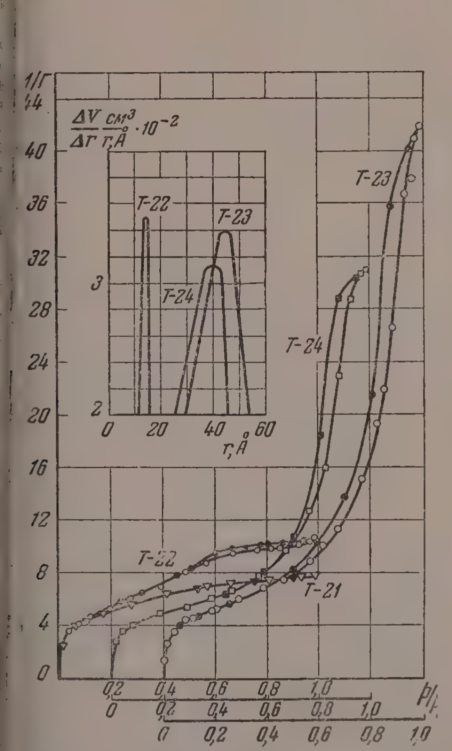


Рис. 1. Изотермы сорбции — десорбции паров метилового спирта и кривые распределения объема переходных пор по эффективным радиусам для образцов титаносиликагелей серии I (Т-21; Т-22; Т-23 и Т-24)

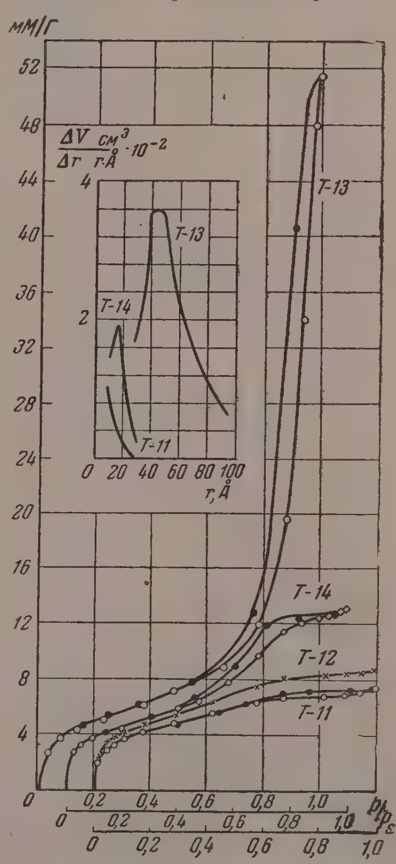


Рис. 2. Изотермы сорбции—десорбции паров метилового спирта и кривые распределения объема пор по их эффективным радиусам для образцов титаносиликагелей II серии (Т - 11, Т - 12, Т - 13 и Т - 14)

Таблица и рисунки указывают на резкое различие в пористой структуре применяемых силикагелей.

Титаносиликагели I серии опытов (13% TiO_2) состояли из четырех образцов (Т-21, Т-22, Т-23 и Т-24). Адсорбционные и десорбционные ветви изотермы образца Т-21 (рис. 1) совпадают во всем интервале относительных давлений, что указывает на его тонкопористую структуру. Изотерма сорбции на образце Т-22 имеет заметную гистерезисную петлю, которая свидетельствует о том, что часть пор этого сорбента относится к переходным. Образцы Т-23 и Т-24 относятся к крупнопористым. Суммарный объем пор этих образцов соответственно равен 2,0 и 1,17 $см^3/г$. Из рис. 1 следует, что средний эффективный радиус пор титаносиликагелей этой серии меняется от $\leqslant$ 1[0] до 45 Å.

Титаносиликагели II серии опытов (22% TiO_2) состояли из четырех образцов (Т-11, Т-12, Т-13 и Т-14). Как видно из рис. 2, самым тонкопористым из них являлся образец Т-11, самым крупнопористым — образец Т-13. Предельный сорбционный объем образца Т-13 в семь раз больше, чем у образца Т-11. Преобладающие радиусы пор титаносиликагелей этой серии меняются от 10 до 45 Å.

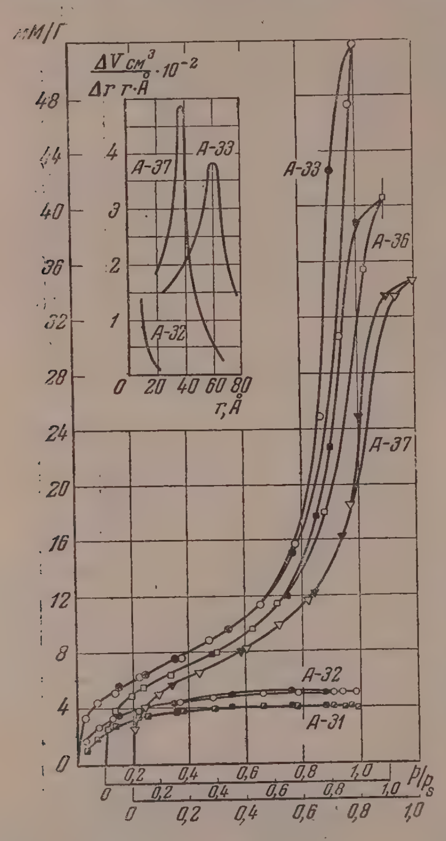


Рис. 3. Изотермы сорбции — десорбции паров метилового спирта и кривые распределения объема переходных пор по эффективным радиусам для алюмосиликагелей (А-31, А-32, А-33, А-36 и А-37)

Применяемые алюмосиликагели (6% Al_2O_3) также резко отличались по своей структуре. Образцы А-31 и А-32 являлись наиболее тонкопористыми. Изотермы сорбции метилового спирта на этих образцах практически не имеют гистерезисной петли (рис. 3). Наиболее крупнопористым является образец А-33. Преобладающий радиус пор лежит в области 60 Å. Кроме того, он обладает некоторым количеством макропор. Промежуточными по характеру пористости являются образцы А-36 и А-37.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Каталитические опыты проводились проточным методом на установке, принципиальная схема которой показана на рис. 4. Она состоит из дозирующего устройства *1*—4, при помощи которого осуществляется подача раствора муравьиной кислоты с постоянной скоростью, реактора *5* с катализатором *6*, помещенного в трубчатую электропечь, приемника *9*, холодильника *10* и измерительной части *11*, *12*. Скорость подачи муравьиной кислоты зависит от диаметра шкива *1*, на котором подвешивается поршень с грузом. Шкив насажен на общий вал с часовым механизмом. Вытекающая из бюретки муравьиная кислота попадала в испаритель (на схеме не показан), а затем, уже в парообразном состоянии в реактор *5*. Трубка реактора, диаметром 20 *мм*, была изготовлена из стекла «пирекс», так как последнее является наименее активным материалом по отношению к изучаемой реакции. Реактор снабжен карманом для термопары *7* и имеет в средней части кольцевое сужение для удержания слоя катализатора. Для сбора конденсирующихся продуктов реакции служил приемник *9*, а для газообразных продуктов — сосуд Мариотта. Анализ газообразных продуктов производился газоанализатором с проточной бюреткой *11*.

Навеска зерненого (2—3 *мм*) катализатора, объемом 5 *мл*, помещалась в среднюю [...]сть трубы реактора. Длина контактного слоя во всех случаях была равной 1,5—2 *см*. [...]осле нагрева контактного слоя до необходимой температуры пускался в ход механизм [...]дачи муравьиной кислоты с определенной скоростью. Предварительно до опыта [...]опускали в реактор 10 *мл* муравьиной кислоты [...]я вытеснения воздуха, а затем приступали к про[...]дению основных измерений. Опыты осущест[...]лялись при постоянной температуре (275—300°) и [...]ъемных скоростях подачи 28, 23, 17, 12 и 6 *мл* на [...] $см^3$ катализатора в 1 мин. В течение каждого опы[...] через слой катализатора пропускали 10 *мл* 85% [...]уравьиной кислоты, предварительно переведенной [...] испарителе в парообразное состояние.

Газообразные продукты разложения анализиро[...]лись на CO и CO_2 абсорбционным методом и из[...]ерялся общий объем выделившихся газов. В каче[...]ве критерия степени разложения муравьиной кис[...]оты бралось отношение суммы выделившихся объ[...]мов CO и CO_2 к теоретическому (593 *мл* на 1 *мл* жид[...]ой кислоты). Отношение общего объема выхода про[...]уктов реакции к общей поверхности катализатора [...]озволяло судить о полном или частичном исполь[...]овании внутренней поверхности катализатора [...]лагодаря наличию или отсутствию диффузионного [...]роцесса на тонкопористых образцах катализатора.

Опытные данные представлены в виде графиков, [...]о оси абсцисс которых откладывались значения [...]бъемной скорости пропускания паров муравьиной [...]ислоты, а по оси ординат — величина удельной [...]роизводительности в $\frac{мл\,(CO + CO_2)}{м^2 \cdot мин}$, вычисленная [...]о формуле:

$$A = \frac{nwb}{Sg},$$

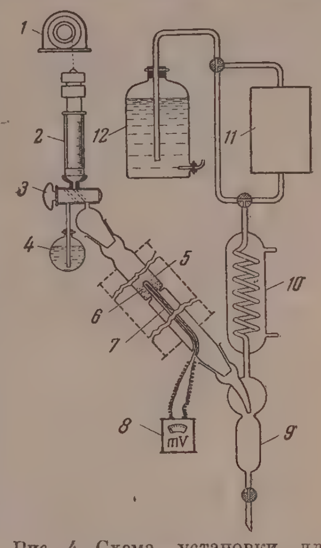


Рис. 4. Схема установки для каталитических измерений

[...]де n — степень разложения HCOOH; w — объемная скорость *мл/см³мин*; S — удель[...]ая поверхность катализатора; b — объем шихты в $см^3$; g — навеска катализатора в [...]раммах.

Величина A представляет собой среднее количество миллилитров CO и CO_2, вы[...]еляющихся в минуту, и отнесенное к единице внутренней поверхности катализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 5 представлена зависимость средней удельной производитель[...]ости и степени разложения муравьиной кислоты в присутствии титано[...]иликагелей I серии образцов от объемной скорости подачи исходной [...]меси.

Из кривых, расположенных в верхней части рисунка, видно, что сте[...]ень разложения муравьиной кислоты заметно возрастает при переходе [...]т крупнопористых катализаторов к тонкопористым, при этом большее [...]ремя контактирования приводит к более высокому проценту разложения [...]уравьиной кислоты. Кривые изменения средней удельной производи[...]ельности от скорости подачи паров муравьиной кислоты характери[...]зуются резким расхождением их для катализаторов различных струк[...]урных типов; исключение составляют кривые для мелкопористых образ[...]цов Т-21 и Т-22, структурные характеристики которых наиболее близки. [...]ем более крупнопористый образец, тем больше его удельная произво[...]дительность. Наиболее полно используется внутренняя поверхность [...]рупнопористого образца Т-23 с наибольшим, среди этой серии титаноси[...]ликагелей, значением преобладающего радиуса пор ($\bar{r}$ = 45 Å). Наи[...]меньшая степень использования поверхности наблюдается для тонкопо[...]ристых катализаторов Т-21 и Т-22.

Опыты по разложению муравьиной кислоты в присутствии титаноси[...]ликагелей II серии и алюмосиликагелей разной пористой структуры [...]в основном повторяют картину для катализаторов I серии титаносилика[...]гелей (рис. 6 и 7). Во всех случаях степень использования внутренней

поверхности катализаторов находится в соответствии с характером их пористости. Наиболее полное использование поверхности наблюдается у крупнопористых образцов.

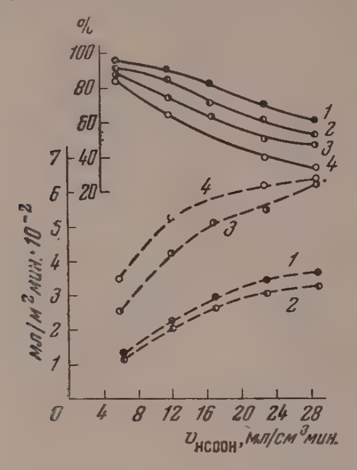


Рис. 5. Зависимость удельной производительности титаносиликагелей I серии от объемной скорости подачи исходной смеси: *1*—Т-21; *2*—Т-22; *3* — Т-24; *4* — Т-23

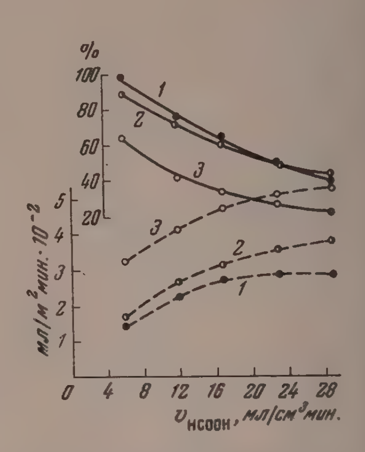


Рис. 6. Кривые зависимости степени разложения муравьиной кислоты и средней удельной производительности титаносиликагелей II серии от объемной скорости подачи исходной смеси: *1* — Т-11; *2* — Т - 14; *3* — Т-13

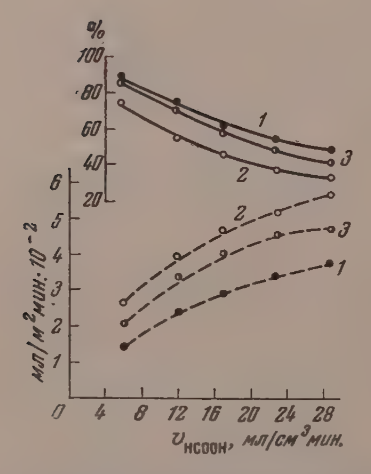


Рис. 7. Кривые зависимости степени разложения муравьиной кислоты и средней удельной производительности алюмосиликагелей от объемной скорости подачи исходной смеси: *1* — А-32; *2* — А-33; *3* — А-37

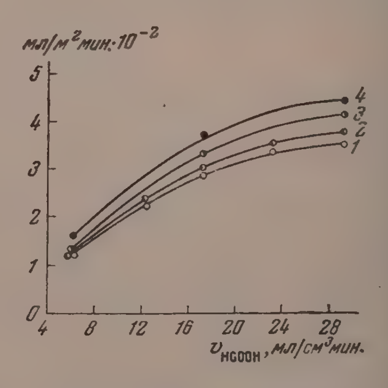


Рис. 8. Влияние размеров зерен титаносиликагелевого катализатора Т-21 на степень использования его внутренней поверхности: *1* —зерна диаметром 2—3 *мм*; *2* — 0,25—0,50 *мм*; *3* — 0,25—0,50 *мм* с кварцем; *4*— 0,10—0,05 *мм* с кварцем

Диффузионное торможение, сопровождающее протекание процесса во внутренней диффузионной области на катализаторах определенного зернения, должно уменьшаться при дроблении зерен катализатора. С целью более наглядной иллюстрации проявления факторов, тормозящих процесс переноса реагентов в порах катализатора, были проведе-

ы опыты по каталитическому разложению муравьиной кислоты на образце Г-21 различного зернения. Результаты этого исследования, приведенные на рис. 8, показывают, что чем меньше размер гранул шихты, тем выше лежат кривые производительности. Дробление катализатора до зернения),15—0,05 *мм* приводит к заметному увеличению удельной производительности по сравнению с зернением 2—3 *мм*, однако она не достигает удельной производительности крупнопористого катализатора, внутренняя поверхность которого наиболее доступна и используется наиболее полно, по сравнению с другими титаносиликагелями этой серии. Вероятно, часть поверхности мелких пор раздробленного мелкопористого катализатора все же остается недоступной для реагирующих молекул.

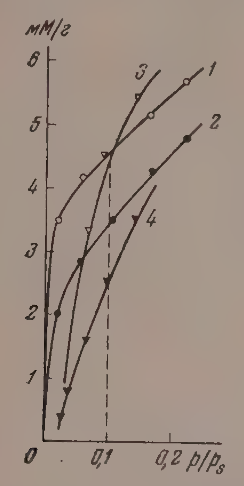


Рис. 9. Изотермы сорбции паров метилового спирта на исходном и прокаленном образцах титаносиликагелей: *1* — на исходном Т-21; *2* — на Т-21, прокаленном при 600° С; *3*—на исходном Т-22; *4* — на Т-22, прокаленном при 700°С

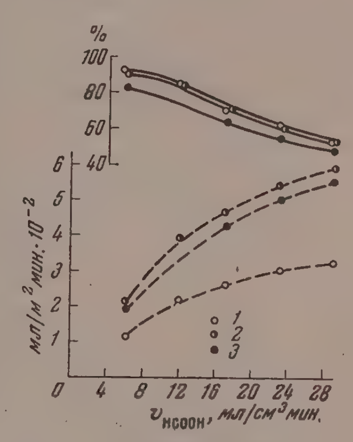


Рис. 10. Зависимость удельной производительности титаносиликагелей от объемной скорости подачи исходной смеси: *1* — непрокаленный Т-22; *2* — прокален при 700° С; *3* — прокален при 800° С

Влияние тормозящего действия диффузионных процессов, преимущественно в тонких порах, на производительность титаносиликагелей показано также в опытах с прокаливанием катализаторов. Известно, что при прокаливании гелей в первую очередь разрушаются тонкие поры 5]. Интересно было выяснить, как будут себя вести прокаленные образцы. Для этого образцы титаносиликагелей прокаливались при 700—800°, после чего снимались изотермы адсорбции в области малых относительных давлений с целью определения удельной поверхности. Прокаленные образцы испытывались в реакции разложения муравьиной кислоты. На рис. 9 и 10 представлены результаты исследования одного из прокаленных образцов, а именно Т-22. Прокаливание производилось не выше 800°, во избежание спекания крупных пор. Из рис. 9—10 следует, что после прокаливания титаносиликагеля поверхность его значительно уменьшилась за счет уменьшения объема тонких пор, благодаря чему оставшаяся поверхность стала более доступной для реагирующих веществ.

На рис. 11 приведены кривые температурной зависимости удельной производительности титаносиликагелей разной пористой структуры. Из рис. 11 видно, что при 200° их структурные различия не

влияют на величину удельной производительности катализатора. С повышением температуры наиболее крутой подъем кривых наблюдается для крупнопористых образцов, наименьший — для тонкопористых.

Таким образом приведенные выше опыты по разложению муравьиной кислоты в присутствии титано- и алюмосиликагелей разной структуры показали, что эти катализаторы катализируют изучаемую реакцию в направлении дегидратации муравьиной кислоты. Газообразные продукты содержат от 80 до 100% окиси углерода. При 200° удельная активность катализаторов одного и того же химического состава одинакова, что указывает на достаточно интенсивный перенос реагентов в этих условиях.

Изучение зависимости удельной производительности катализаторов от объемной скорости подачи исходной смеси показало, что наиболее полно используется внутренняя поверхность крупнопористых образцов с наибольшим значением радиуса пор. Наименьшая степень использования внутренней поверхности наблюдается у тонкопористых катализаторов. В системе пор исследованных катализаторов имеются поры, недостаточные по своим размерам для обеспечения кинетического режима разложения муравьиной кислоты. Диаметр тонких пор катализатора имеет порядок 10^{-6}—10^{-7} *см*, и диффузия в них протекает по кнудсеновскому механизму. Для последнего характерна пропорциональность между коэффициентом диффузии и диаметром пор. При прокаливании катализаторов происходит исчезновение тонких пор, крупные поры сохраняются. Оставшаяся поверхность в основном более доступна молекулам реагирующих веществ. В итоге удельная производительность катализатора на единицу поверхности повышается.

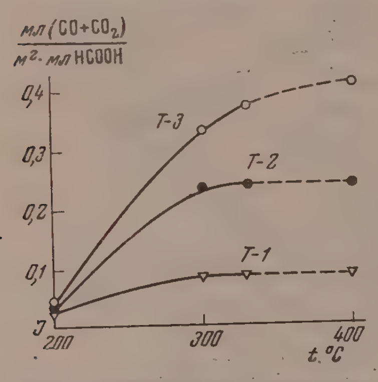


Рис. 11. Зависимость производительности татаносиликагелей от температуры (Т - 1 — мелкопористый образец; Т -3 — крупнопористый)

Приведенные экспериментальные данные показали, что макроструктура катализаторов существенно влияет на их активность. Полному использованию внутренней поверхности препятствует главным образом торможение переноса реагентов из крупных пор внутрь тонкопористых ячеек.

Выражем глубокую благодарность проф. В. А. Ройтеру за ряд ценных советов и постоянный интерес к работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена каталитическая активность титано- и алюмосиликагелей разной пористой структуры в отношении реакции разложения муравьиной кислоты.

2. Установлено, что при 200° величина удельной производительности для алюмо- и титаносиликагелей различной пористости близки. При температуре выше 200° интенсивность диффузионных процессов переноса определяется характером пористости катализаторов. Наиболее производительно работают крупнопористые катализаторы с преобладающим радиусом пор > 15 Å, что соответствует наиболее полному использованию внутренней поверхности.

3. Показано, что пористая структура исследованных катализаторов характеризуется наличием пор, не достаточных по своим размерам для

обеспечения кинетического режима реакции дегидратации муравьиной кислоты при температурах выше 200°. Этот вывод находится в соответствии с представлениями о кнудсеновской диффузии, имеющей место в порах с эффективным диаметром 10^{-6}—10^{-7} *см*.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского

Поступила
2.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Чуфаров, Н. Н. Агафонов, Е. П. Татиевская и К. И. Кульпина, Журн. физ. химии, 7, 936, 1934; 8, 152, 1935; Holmes, Ramsay a. Elder, Ind. Eng. Chem., 21, 850, 1929.
2. Г. К. Боресков, Хим. пром., № 8, 221, 1947; № 9, 256, 1947.
3. И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, Журн. физ. химии, 23, 595, 1949; И. Е. Неймарк, Л. Х. Фрейдлин и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 311, 1951; Л. Х. Фрейдлин, И. Е. Неймарк, Г. А. Фридман и Р. Ю. Шейнфайн, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 521, 1950; Г. К. Боресков и В. А. Дзисько, Журн. физ. химии, 24, 1135, 1950; К. В. Топчиева, ДАН, 80, 635, 1951; А. В. Агафонов и М. А. Калико, Журн. общ. химии, 19, 39, 1949.
4. H. Adkins a. Nissen, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 809, 1923; Wescott a. Engelder, Journ. Amer. Phys. Chem., 30, 476, 1926; E. Q. Graeber a. D. S. Cryder, Ind. Eng. Chem., 27, 828, 1925; Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, Журн. общ. химии, 23, 1255, 1951; Изв. АН СССР, № 5, 625, 1951.
5. И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, Укр. хим. журн., 14, 24, 1949; В. А. Дзисько, А. А. Вишневская и В. С. Чесалова, Журн. физ. химии, 24, 1417, 1950.

THE POROUS STRUCTURE OF TITANOSILICAGELS AND ALUMOSILICAGELS AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY

A. I. Rastrenenko **and** ***I. E. Neimark*** *(Kiev)*

Summary

A study has been made of the catalytic decomposition of formic acid in the presence of titano- and alumosilicagels of diverse porous structures. It has been shown that at low reaction temperatures ($<200°$) the values for the specific activities of gels of varying character are quite similar. At temperatures above 200° the intensity of the diffusion transfer process is determined by the porosity of the catalysts. Catalysts with coarser pores are more active, their inner surface being used to a greater extent. The porous system of catalysts with finer pores contains such of the latter of which the size is insufficient to provide for the kinetic course of the formic acid decomposition.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ НА ДЕФОРМАЦИЮ И СВЯЗАННОЕ С НЕЙ ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

В. Н. Рожанский, Ю. В. Горюнов и Н. В. Декартова

В ряде ранее опубликованных работ П. А. Ребиндера и его сотрудников [1—6] было показано, что эффект адсорбционного облегчения деформации металлических монокристаллов проявляется как в процессе непрерывного удлинения, так и при скачкообразной деформации. Было показано, что в поверхностно-активной среде увеличивается как величина скачков, так и доля скачкообразной деформации. Величина инициирующего скачка, соответствующего единичному сдвигообразованию в группе близко расположенных плоскостей скольжения, также увеличивается, причем время прохождения единичного сдвига резко сокращается.

Зависимость эффекта облегчения деформации в адсорбционно-активных средах от ориентации системы скольжения исследовалась ранее в опытах с монокристаллами олова [4]. Оказалось, что адсорбционный эффект в опытах с постоянным режимом нагружения максимален для кристаллов с наклоном плоскости скольжения $\chi_0 = 45°$, причем с уменьшением угла χ_0 наблюдается более резкое уменьшение величины эффекта,чем с его возрастанием.

В этих опытах выбранный режим нагружения оставался постоянным для всех ориентировок монокристаллов. При такой постановке опытов в связи с понижением предела текучести в области углов χ_0, близких к 45°, условия наблюдения адсорбционного эффекта, как отмечалось нами ранее [1], являются наиболее благоприятными.

Для того чтобы отделить влияние ориентировки монокристалла на предел текучести от непосредственной зависимости величины эффекта от ориентировки, следовало бы при изменении ориентировки соответственно менять и режим нагружения. Так, в опытах по растяжению при постоянной нагрузке нагрузку следовало подбирать так, чтобы для кристаллов всех ориентировок скалывающее напряжение в плоскости скольжения было бы одинаково в начале опыта, либо чтобы начальная скорость изменения кристаллографического сдвига была одинакова для всех ориентировок.

При соблюдении этих условий нами проводилось наблюдение зависимости величины адсорбционного эффекта от ориентировки плоскости скольжения относительно оси цинкового монокристалла. Значения адсорбционного эффекта при непрерывном удлинении имеют значительный разброс, однако для скачкообразной деформации удалось подобрать условия, обеспечивающие весьма хорошую воспроизводимость результатов.

Эти условия заключались в следующем: образцы различных ориентировок предварительно растягивались с постоянной скоростью до кристаллографического сдвига $a = 1{,}4$, а затем оставлялись для отдыха в течение двух часов. Затем образцы растягивались при нагрузке, в два раза превосходящей предел текучести, при этом кристаллографический сдвиг для всех ориентировок монокристаллов, растягиваемых в одинаковых средах, изменялся примерно с равной скоростью. На рис. 1 представлена зависимость доли скачкообразной деформации от ориентировки монокристалла при растяжении на воздухе и в 0,2% ном растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле.

На рис. 2 представлена наблюдавшаяся нами зависимость величины адсорбционного эффекта от ориентации плоскости скольжения: при исключении влияния изменения предела текучести величина эффекта очень слабо возрастает с ростом χ_0.

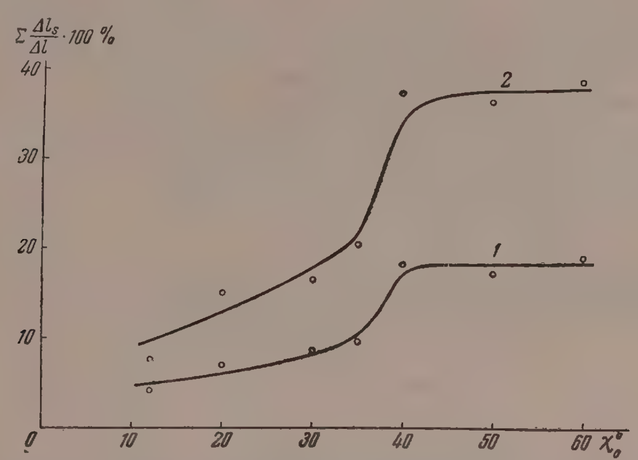


Рис. 1. Зависимость доли скачкообразной деформации от угла наклона плоскости скольжения к оси образца χ_0. 1 — на воздухе; 2 — в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле

Эффект влияния поверхностно-активной среды на деформационные особенности металлов обычно связывается с развитием дефектов на поверхности деформируемого тела [5, 6].

Можно предполагать, что одной и той же степени деформации соответствует разная степень развития дефектности кристалла в зависимости от того, деформировался он в поверхностно-активной или инактивной среде. В пользу этой точки зрения как будто бы говорили некоторые данные по измерению электропроводности в процессе деформирования монокристаллов [7].

Другое предположение о том, что одинаковой степени деформации независимо от среды, в которой деформировался монокристалл, соответствует равная степень развития дефектности, несмотря на то, что в поверхностно-активной среде деформация развивается при меньших напряжениях либо за более короткое время, подтвердилось в ряде других работ [8, 9]. Решение этого вопроса имеет большое значение для выяснения механизма влияния поверхностно-активной среды на деформацию твердых тел.

$\frac{(\Sigma \Delta l_s)_{акт}}{(\Sigma \Delta l_s)_{инакт}} \cdot 100\%$

Рис. 2. Зависимость величины адсорбционного эффекта (отношения величины деформации, проходящей скачками в активной среде, к величине деформации, проходящей скачками в инактивной среде) от угла наклона плоскости скольжения к оси образца χ_0 при растяжении монокристаллов цинка на воздухе и в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле

С целью выяснения этого вопроса было проведено тщательное изучение изменения электрического сопротивления монокристаллов весьма

чистых цинка и олова при их деформации на воздухе и в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле.

Монокристаллы диаметром 0,5 *мм* и длиной 20 *мм* деформировались путем их растяжения с постоянной скоростью либо с постоянной нагрузкой. Определение электрического сопротивления монокристаллов при непрерывной деформации велось при разных скоростях растяжения при помощи прецизионного низкоомного потенциометра ППТН-1 с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}\Omega$. Разброс экспериментальных значений был доведен до величины, значительно меньшей, чем в ранее проводившихся измерениях, и составил не более 5% от измеряемой величины в начале растяжения и уменьшался до 1—2% при увеличении степени растяжения до 200%. В разных опытах сопротивление измерялось через каждые 10, 20 или 50%. Основные результаты измерений приведены в табл. 1, 2, 3.

Таблица 1

Электросопротивление монокристаллов олова, растянутых со скоростью деформации 5—7% в минуту на воздухе и в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле (активная среда). $\chi_0 = 35°$; $\lambda_0 = 55°$

Среда	$R_0 \cdot 10^3$ Ω	$R \cdot 10$ Ω при удлинении				
		10%	50%	100%	150%	200%
Воздух	12,873	16,364	39,900	68,642	110,508	166,454
»	12,281	15,525	35,611	74,191	126,910	183,932
Активная среда	12,318	15,514	35,345	78,112	142,337	172,938
»	12,598	15,861	38,546	94,293	137,968	182,002

Таблица 2

Электросопротивление монокристаллов олова, растянутых со скоростью деформации 100% в минуту на воздухе и в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле (активная среда). $\chi_0 = 39°$; $\lambda_0 = 39°$

Среда	$R_0 \cdot 10^3$ Ω	$R \cdot 10^3$ Ω при удлинении				
		20%	50%	100%	150%	200%
Воздух	12,702	—	33,819	66,878	102,482	140,787
»	13,316	19,981	—	68,238	—	145,116
»	12,940	19,622	—	64,322	—	139,980
Активная среда	12,706	19,662	—	63,322	—	140,282
»	12,726	18,977	—	61,622	—	138,266
»	12,060	—	32,914	63,110	101,982	144,643

Метод измерения электросопротивления при растяжении монокристаллов дает возможность характеризовать развитие дефектов, накапливающихся в объеме монокристалла при относительно больших деформациях. По измерению электрического сопротивления степень «разрыхления» — развитие дефектности твердого тела — однозначно определяется величиной деформации, развивающейся в поверхностно-активной среде при меньших напряжениях, либо за более короткое время, чем в инактивной среде.

Изменение электрического сопротивления в элементарных актах местного сдвига или небольшой суммы таких сдвигов, проявляющихся при скачкообразной деформации [10] в зависимости от величины деформационных скачков, показано на рис. 3, на котором также представлено соответствующее изменение электрического сопротивления при непрерывной деформации.

Как было показано нами раньше [10], изменение электрического сопротивления во время скачков несколько меньше соответствующего изменения при непрерывной деформации.

Таблица 3

Электросопротивление монокристаллов цинка, растянутых со скоростью деформации 100% в минуту на воздухе и в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле (активная среда)

Среда	Ориентировка	$R_0 \cdot 10^3 \Omega$	$R \cdot 10^3 \Omega$ при удлинении				
			10%	50%	100%	150%	200%
Воздух	$\chi_0 = 58°$, $\lambda_0 = 58°$	5,198	6,207	11,535	20,745	32,546	46,276
»	$\chi_0 = 58°$, $\lambda_0 = 58°$	5,014	6,036	11,240	20,093	31,472	45,206
»	$\chi_0 = 47°$, $\lambda_0 = 48°$	4,986	—	11,217	19,992	31,354	45,316
Активная среда	$\chi_0 = 58°$, $\lambda_0 = 58°$	5,168	6,185	11,311	20,348	31,328	45,316
»	$\chi_0 = 58°$, $\lambda_0 = 58°$	5,624	6,636	11,928	20,995	32,614	44,908
»	$\chi_0 = 47°$, $\lambda_0 = 48°$	5,204	—	11,612	20,274	31,362	44,908

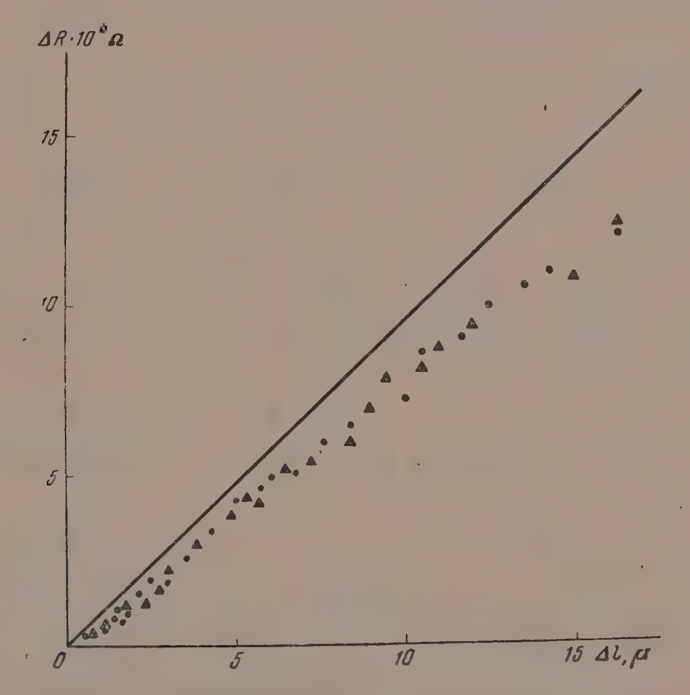


Рис. 3. Изменение электрического сопротивления цинковых монокристаллов при непрерывной деформации — сплошная линия — и во время скачков—отдельные точки ● —на воздухе; ▲—в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле

Несмотря на то что величина скачков в поверхностно-активной среде больше [3], соответствующее этим скачкам изменение электрического сопротивления, так же как и при непрерывной деформации, однозначно определяется степенью деформации.

Ранее в ряде работ [2, 6, 9, 11] было показано, что наблюдаемые адсорбционные эффекты облегчения деформации могут быть объяснены, исходя из представления о снижении поверхностного натяжения на гра-

нице металл — среда под влиянием адсорбции. Изложенные данные по изменению электросопротивления в процессе деформации удовлетворительно согласуются с такой точкой зрения.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что доля скачкообразной деформации при растяжении монокристаллов цинка возрастает с увеличением угла наклона плоскости скольжения к оси образца χ_0, особенно резко при приближении к $\chi_0 = 45°$.

2. Обнаружено, что поверхностно-активная среда — 0,2%-ный раствор олеиновой кислоты в вазелиновом масле — усиливает проявление скачкообразной деформации. В условиях проведения основных измерений при хорошей воспроизводимости доля скачкообразной деформации возрастает в активной среде примерно в два раза.

3. Показано, что величина адсорбционного эффекта, при исключении влияния изменения предела текучести, очень слабо возрастает с ростом угла χ_0.

4. Установлено, что возрастание электрического сопротивления монокристаллов цинка и олова при растяжении их в поверхностно-активной и инактивной средах однозначно определяется степенью деформации развивающейся в поверхностно-активной среде при меньших напряжениях либо за более короткое время.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 3.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Рожанский, П. А. Ребиндер, ДАН, **91**, 129, 1953.
2. Е. К. Венстрем, П. А. Ребиндер, Журн. физ. химии, **26**, 12, 1952.
3. Ю. В. Горюнов, В. Н. Рожанский, П. А. Ребиндер, ДАН, **105**, 448, 1955.
4. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, ДАН, **32**, 131, 1941.
5. П. А. Ребиндер, Юбилейный сборник АН СССР к 30-летию Октябрьской революции, Изд-во АН СССР, 1, 123, 1947.
6. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд-во АН СССР, 1955.
7. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Б. М. Масленников, ДАН, **32**, 127, 1941.
8. E. N. Andrade, R. F. Randall, M. Makin, Proc. Phys. Soc., **638**, 990, 1950.
9. W. Klinkenberg, K. Lücke, G. Masing, Zs. Met., **44**, 362, 1953.
10. В. Н. Рожанский, Ю. В. Горюнов, Е. Д. Щукин, ДАН, **105**, 80, 1955.
11. П. А. Ребиндер, Zs. Phys., **73**, 91, 1931.

SOME PARTICULARITIES OF THE EFFECT OF A SURFACE ACTIVE MEDIUM ON THE DEFORMATION OF MONOCRYSTALS AND THE RELATED CHANGE IN THEIR ELECTRICAL RESISTANCE

V. N. Rozhanskiĭ, *Yu. V. Goryunov* and *N. V. Dekartova* (*Moscow*)

Summary

A study was made of the effect of a surface active medium on the gradual and the stepwise deformation of metallic monocrystals and on the change during both types of deformation of the electrical resistance.

It was found that a surface active medium (0.2%) solution of oleic acid in vaseline oil will increase by about twofold the part played by the stepwise deformation, as well as the magnitude of the maximum jump as compared with an inactive medium.

The electrical resistance of zinc and tin monocrystals during elongation at varying rates is determined by the extent of the deformation and does not depend upon the medium in which the deformation is taking place.

The jumps in electrical resistance, corresponding to jumps in deformation, are also determined solely by the magnitude of the latter.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ

IV. СИСТЕМА Bi—Sb

Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калюжная

В предыдущих статьях по исследованию коррозионной стойкости твердых растворов металлов систем: Cd — Hg; In — Pb и Mg — Cd было показано, что границы коррозионной стойкости, установленные при комнатной температуре по весовым показателям коррозии, на диаграммах состав — коррозионная стойкость проявляются у исследованных сплавов в различных коррозионных средах, несмотря на диффузию атомов у легкоплавких сплавов Cd — Hg и In — Pb или происходящие превращения в твердом состоянии у сплавов Mg — Cd.

Как было показано, возникновение границ коррозионной стойкости у исследованных сплавов зависит от возможности и скорости образования антикоррозионного слоя на границе сплав — раствор. Антикоррозионный поверхностный слой на границе сплав — раствор может образовываться при условии, когда скорость коррозии составных компонентов сплава превышает скорость диффузии их атомов в поверхностном слое сплава, и в данной коррозионной среде компоненты, составляющие сплав, проявляют различную стойкость.

Настоящее исследование было проведено с целью определения коррозионной стойкости и выяснения условий, при которых проявляются границы коррозионной стойкости у твердых металлических растворов с более высокой температурой плавления, т. е. сплавов, обладающих при комнатной температуре меньшей или даже практически нулевой скоростью диффузии атомов.

Нами была исследована коррозионная стойкость твердых растворов металлов системы Bi — Sb с температурой плавления сплавов от 271 до 631° С.

Диаграмма плавкости системы Bi—Sb, как было еще давно показано [1], представляет собой непрерывный ряд твердых растворов.

Однако Гютнер и Тамман [2] определили нарушение однородности металлического раствора при затвердевании. Н. А. Пушин [3] методом измерения потенциалов подтвердил образование в этой системе твердых растворов. А. В. Сапожников [4] исследовал систему Bi—Sb методом определения твердости и нашел, что максимум твердости приходится на состав 30 вес. % Bi и 70% Sb, что соответствует химическому соединению Sb_4Bi. Микроскопические исследования сплавов Bi —Sb с содержанием висмута больше 30% показали неоднородность структуры. Шульц [5], исследуя сплавы системы Bi—Sb методом измерения электропроводности, пришел к заключению, что в области сплавов, богатых висмутом, образуется соединение Bi_6Sb, наличие которого подтверждается появлением минимума на кривой проводимости. Аномальную форму кривой солидуса обнаружил Ван [6] в области высоких концентраций висмута, где кривая солидуса располагается горизонтально. Он объясняет это тем, что висмут может быть в форме Bi_2 и Bi_3 и образует твердые растворы α-Sb_2Bi_2 и β-Sb_2Bi_3.

Кук [7] провел исследования этой системы термическим и микроскопическим методами и установил, что затвердевание сплавов, содержащих висмут 40—100 вес.%, практически заканчивается кристаллизацией висмута. И только при отжиге этих сплавов при 275° (несколько выше температуры плавления висмута) в течение 23 суток они приближаются к гомогенным.

Исследования Кука показывают, что многие исследователи пользовались не доведенными до гомогенности сплавами. Эти исследования также указывают, что при комнатной температуре в сплавах системы Bi—Sb практически отсутствует диффузия атомов висмута и сурьмы.

Рентгенографические исследования гомогенизированных сплавов Bi—Sb, проведенные Эретом и Абрамсон [8], показали, что параметры решетки сплава изменяются линейно с изменением состава, что указывает также на существование непрерывного ряда твердых растворов. А. Ф. Капустинский и Б. А. Шмелев [9] измерением теплоты активации этих сплавов установили, что их величины изменяются непрерывно с изменением состава сплава.

Таким образом исследования последних лет подтвердили, что сплавы системы Bi—Sb представляют непрерывный ряд твердых растворов. Данные об исследовании коррозионной стойкости твердых металлических растворов Bi—Sb нами в литературе не обнаружены.

Для исследования коррозионной стойкости сплавы готовились из чистых металлов висмута и сурьмы, которые по данным спектрального анализа имели незначительные следы меди. Сплавление компонентов производили под слоем расплавленного карналлита.

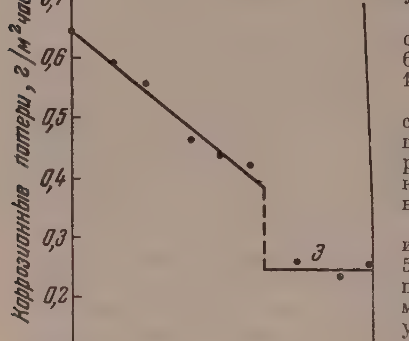


Рис. 1. Состав — коррозионная стойкость: *1* — в 0,1 *N* растворе NaOH; *2* — в 1 *N* растворе NaOH; *3* — в 5%-ном растворе уксусной кислоты

Сплавы были приготовлены следующего состава (ат. %): 2) 85 % Bi; 3) 75% Bi; 4) 60% Bi; 5) 50% Bi; 6) 40 % Bi; 7) 25% Bi; 8) 10 % Bi.

Испытывались также чистые висмут № 1 и сурьма № 9. Испытанию подвергались сплавы после выравнивающего отжига при температурах от 260 до 360° С. Гомогенность сплавов контролировалась при изучении структуры на металлмикроскопе.

Коррозионная стойкость сплавов Bi—Sb изучалась в 0,1 *N* и 1,0 *N* растворах NaOH и 5%-ном растворе уксусной кислоты. Испытания проводили при 25°С. В растворах NaOH сурьма растворяется быстрее висмута, а в растворе уксусной кислоты висмут растворяется гораздо быстрее, чем сурьма.

Результаты коррозионных испытаний определялись по потере веса образцов после коррозии. Коррозионные потери в *г/м²час*, в зависимости от состава, представлены на рис. 1.

Как видно из приведенных данных (рис. 1, кривые *1* и *2*) в 0,1 *N* и 1,0 *N* растворах NaOH сплавы растворяются медленно, и скорости растворения каждого из компонентов, составляющих сплав, мало отличаются друг от друга. В этих растворах кривая весовых потерь сплавов Bi — Sb на диаграмме состав — коррозионная стойкость располагается без изломов, параллельно оси абсцисс, что указывает на отсутствие границ коррозионной стойкости. В 5%-ном растворе уксусной кислоты (рис. 1, кривая *3*) сплавы Bi — Sb растворяются гораздо быстрее, и скорости растворения компонентов, составляющих сплав, резко отличаются друг от друга. В растворе уксусной кислоты кривая весовых потерь на диаграмме состав — коррозионная стойкость изменяется скачкообразно в зависимости от состава сплава, что указывает на проявление границ коррозионной стойкости у сплавов с 65% Sb и выше. Анализы растворов после коррозии Bi—Sb сплавов в 5%-ном растворе уксусной кислоты показали, что в коррозионные растворы с поверхности сплавов в основном переходит висмут, в больших количествах у нестойких сплавов и незначительных — у стойких сплавов. В результате на поверхности сплава может образоваться слой, состоящий из богатого сурьмой сплава или чистой сурьмы. Значения потенциалов корродирующих сплавов, измеренных во времени, в процессе испытания коррозионной стойкости представлены на рис. 2—4.

В 0,1 *N* растворе NaOH (рис. 2) в начале коррозионного процесса величины потенциалов сплава приближаются к величине потенциала анодной составляющей — сурьмы,— затем медленно изменяются в сторону

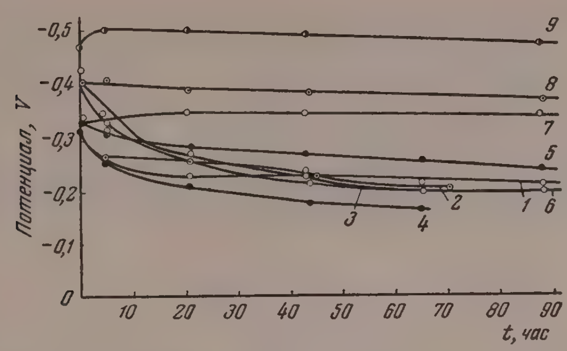


Рис. 2. Потенциал — время в 0,1 *N* растворе NaOH: *1* —чистый висмут; *2* — 85 ат. % Bi; *3* — 75 ат. % Bi; *4* — 60 ат. % Bi; *5* — 50 ат. % Bi; *6* — 40 ат. % Bi; *7* — 25 ат.% Bi; *8* — 10 ат. % Bi; *9* — чистая сурьма

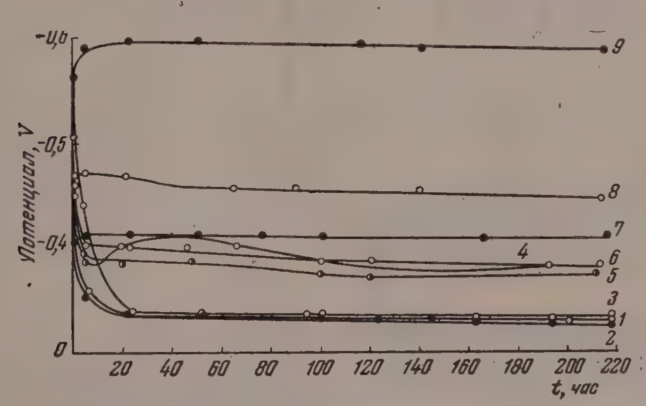


Рис. 3. Потенциал—время в 1 *N* растворе NaOH: *1* — чистый висмут, *2* — 85 ат. % Bi; *3* — 75 ат. % Bi; *4*— 60 ат. % Bi; *5* — 50 ат. %; *6* — 40 ат. % Bi; *7*—25 ат. % Bi; *8* — 10 ат. % Bi; *9* — чистая сурьма

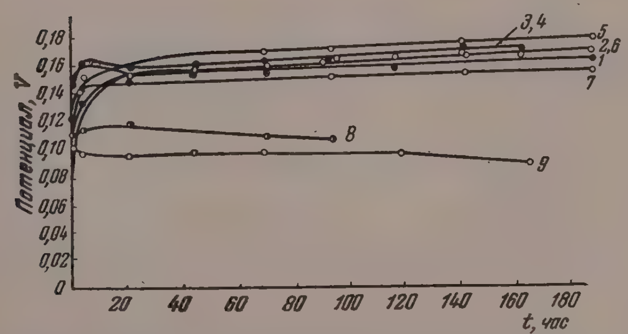


Рис. 4. Потенциал—время в 5%-ной уксусной кислоте: *1* — чистый висмут; *2* — 85 ат. % Bi; *3* — 75 ат. % Bi; *4*—60 ат. % Bi; *5* — 50 ат. % Bi; *6* — 40 ат. % Bi; *7* — 25 ат. % Bi; *8* — 10 ат. % Bi; *9* — чистая сурьма

более положительных значений. У сплавов, богатых висмутом (75% и выше), величина потенциала приближается по своему значению к потенциалу чистого висмута.

В 1,0 N растворе NaOH (рис. 3) наблюдается аналогичная картина, но изменение потенциалов в положительную сторону происходит во времени быстрее, чем в 0,1 N растворе NaOH.

В 5%-ном растворе уксусной кислоты (рис. 4) величины потенциалов сплавов, богатых висмутом, по своему значению мало отличаются от величин потенциалов сплавов, богатых сурьмой.

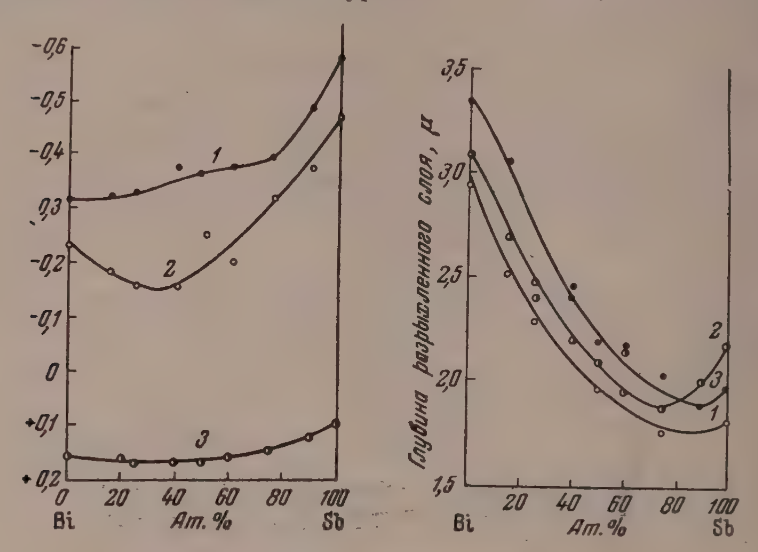


Рис. 5. Состав—установившийся потенциал: *1* — в 1 N растворе NaOH; *2* —в 0,1 N растворе NaOH; *3* —в 5%-ном растворе уксусной кислоты

Рис. 6. Состав — глубина поверхностного слоя в микронах: *1*— сплавы до коррозии; *2* — после коррозии в 1 N NaOH; *3* —после коррозии в 5%-ной уксусной кислоте

На диаграмме состав — потенциалы (рис. 5) кривая значений потенциалов корродирующих сплавов в зависимости от состава плавно изменяется без резких перегибов, соответствующих границам коррозионной стойкости.

С целью изучения изменений, происходящих в поверхностном слое исследуемых сплавов под воздействием коррозионных сред, мы производили измерение микротвердости на приборе ПМТ-3.

Метод измерения микротвердости позволяет определить постепенное изменение величины разрыхленности с поверхности в глубь сплава. По изменению величины микротвердости поверхностного слоя определяли толщину разрыхленного поверхностного слоя. Толщины поверхностных слоев сплавов до и после коррозии представлены на диаграмме состав — толщина слоя (рис. 6).

В результате воздействия 1,0 N раствора NaOH на Bi — Sb сплавы (рис. 6, кривая *2*) толщина поверхностного слоя увеличилась, особенно у сплавов, богатых сурьмой, которые более интенсивно корродируют в растворе NaOH

Толщина поверхностного слоя сплавов после коррозии в 5%-ном растворе уксусной кислоты (рис. 6, кривая *3*) гораздо больше, чем в растворе NaOH, особенно у быстро растворяющихся сплавов, богатых висмутом. У коррозионно стойких сплавов образуется плотный антикоррозионный слой небольшой величины

Проведенные исследования Bi — Sb сплавов в растворах NaOH и ксусной кислоты при комнатной температуре показали, что в растворе ксусной кислоты граница коррозионной стойкости резко проявляется сплавов, начиная с содержания сурьмы 65 ат. % и выше. В растворах aOH сплавы Bi — Sb не проявляют границ коррозионной стойкости, аже после испытания в течение длительного времени. При измерении отенциалов корродирующих сплавов на диаграммах состав — потенциалы резкие скачки не обнаруживаются. Исследование поверхности Bi — b сплавов методом измерения микротвердости с поверхности в глубь плава и последующим вычислением толщины поверхностного разрыхенного слоя сплава показали, что толщина поверхностного слоя сплава о коррозии имеет величину 1,5—3,0 μ после коррозии — 2,0—3,5 μ.

Самая большая толщина поверхностного слоя оказалась у Bi — Sb плавов, богатых висмутом, у сплавов, богатых сурьмой, наблюдается езкое уменьшение толщины слоя, особенно после коррозии в уксусной ислоте.

Таким образом экспериментальные данные показывают, что проявлеие границ коррозионной стойкости твердых растворов металлов, происодящее за счет образования поверхностного антикоррозионного слоя на ранице сплав—раствор, может наблюдаться при определенном соотношеии компонентов в сплаве и определенной скорости коррозионного проесса.

Для твердых растворов металлов, которые в исследуемой среде облаают малой скоростью коррозии и весовой показатель коррозии у которых езначительно изменяется с изменением состава сплава, трудно определить границу коррозионной стойкости.

Даже возможное проявление границ коррозионной стойкости у таких плавов, за счет незначительных изменений весовых показателей корозий, не имеет практического значения.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась коррозионная стойкость твердых растворов металов Bi — Sb в 0,1 *N* и 1,0 *N* растворах NaOH и 5%-ном растворе уксусой кислоты при комнатной температуре.

2. В растворах NaOH сплавы Bi — Sb медленно корродируют и границы коррозионной стойкости не проявляются.

В 5%-ном растворе уксусной кислоты скорость коррозии сплавов Bi—Sb, огатых висмутом, большая, а при содержании в сплаве сурьмы 65 ат. % выше скорость коррозии резко снижается, чем обусловливается проявление границы коррозионной стойкости.

3. Величины потенциалов корродирующих сплавов в зависимости от остава сплава плавно изменяются без скачков.

4. Толщина поверхностного слоя Bi — Sb сплавов, определенная при змерении микротвердости, имеет величину до коррозии 1,5—3,0 μ, после оррозии увеличивается до 2,0—3,5 μ.

5. Показано, что одним из факторов, влияющих на проявление границ оррозионной стойкости является образование плотного поверхностного нтикоррозионного слоя. Образование поверхностного антикоррозионного лоя на границе сплав—раствор может наблюдаться при определенном оотношении компонентов в сплаве и определенной скорости коррозионого процесса.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии

Поступила
3.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, Металлургиздат, 1941.
2. K. Hüttner u. G. Tamman. Zs. F. anorg. Ghem., 44, 131, 1905.
3. Н. А. Пушин, ЖРФ-ХО, 39, 528, 1907.
4. А. В. Сапожников, ЖРФ-ХО, 40, 665, 1908.
5. A. Schulze, Zs. anorg. Chem., 159, 338, 1927.
6. C. Vap. Techn. Publ. Amer. Inst. Min. Metall. Eng. N 397, 1, 1931.
7. M. Cook, Journ. Inst. Met. Lond., 28, 421, 1922.
8. W. Ehret a. M. Abramson Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 385, 1934.
9. А. Ф. Капустинский и Б. А. Шмелев, Изв. АН СССР, сер. хим. 5, 617, 1940.

STUDIES ON THE RESISTANCE TO CORROSION OF SOLID SOLUTIONS OF METALS

IV. THE SYSTEM Bi-Sb

N. N. Gratsianskii* and *P. F. Kaluzhnaya

Summary

This study is devoted to an investigation of the resistance to corrosion in 0.1 N and 1.0 *N* NaOH and 5% acetic acid solutions of solid solutions of the metals Bi-Sb. It was shown that independently of their composition the Bi-Sb alloys slowly corrode in NaOH solutions, whereas in 5% acetic acid bismuth-rich alloys corrode rapidly and antimony-rich slowly, which is associated with the formation in the latter medium of boundaries of corrosion stability.

One of the factors affecting the appearance of boundaries of corrosion stability and the formation of an anticorrosive surface layer is the rate of the corrosion process at the alloy-corrosive solution boundary.

КИНЕТИКА КОНВЕРСИИ УКСУСНОЙ И МАСЛЯНОЙ КИСЛОТ ДО КЕТОНОВ

В. Б. Фальковский и О. Н. Флоринский

Превращение карбоновых кислот в соответствующие симметричные кетоны при нагревании с окислами некоторых металлов хорошо известно. Реакция протекает по общему уравнению

$$2R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-H\end{matrix} \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R + CO_2 + H_2O, \qquad (1)$$

где R — радикал.

Однако кинетика этого необратимого процесса мало изучена. В настоящей работе исследована кинетика каталитической конверсии уксусной кислоты в ацетон и масляной кислоты в дипропилкетон в паровой фазе при атмосферном давлении на катализаторе — окись церия на пемзе, на котором побочные процессы протекают незначительно [1].

Исследование проводилось в проточной системе. Реакционная трубка диаметром 30 *мм* из прозрачного кварца с внутренним кварцевым чехлом для термопары помещалась внутрь автоматически регулируемой горизонтальной трубчатой электропечи. В контактной зоне поддерживалась температура с точностью ± 0,5°. Насыпной объем катализатора во всех опытах оставался неизмененным и был равен 50 *мл*; зерна катализатора имели средний размер 5 *мм*.

Кислоты подавались со скоростью 0,1—1,1 объема жидкой кислоты на единицу насыпного объема катализатора в час. Содержание кислоты в конденсате определялось титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина, содержание кетона устанавливалось оксимным методом. Углекислый газ, включая отогнанный из конденсата, замерялся в газометре постоянного давления и анализировался прибором Орса.

Проведенные опыты показали, что конверсия уксусной и масляной кислот до соответствующих кетонов в изученных условиях протекает по кинетическому уравнению первого порядка [2—4]:

$$\frac{V_0 d\alpha}{dV_{\text{кат}}} = k\,\frac{(1-\alpha)}{(1+\beta\alpha)}, \qquad (2)$$

где V_0 — начальный объем паров кислоты, проходящей через реакционное пространство в единицу времени при температуре реакции, *см*³/*сек*.

$$\left(V_0 = \frac{n_0\, 22400\,(273+t)}{3600\cdot 273}\right);$$

n_0 — скорость подачи кислоты, *моль/час*, t — температура в зоне реакции, °C; $V_{\text{кат}}$ — насыпной объем катализатора, *см*³; α — степень конверсии кислоты; $\beta = 0,5$ — постоянный коэффициент изменения объема при реакции, равный разности стехиометрических коэффициентов конечных и начальных продуктов реакции; k — константа скорости реакции при атмосферном давлении, *сек*$^{-1}$.

Уравнение (2) после интегрирования приводится к виду:

$$\frac{kV_{\text{кат}}}{V_0} = (1+\beta)\ln\frac{1}{1-\alpha} - \beta\alpha. \qquad (3)$$

На рис. 1 показана найденная зависимость степени конверсии уксусной кислоты α, от величины $Б = V_{кат} / V_0$ сек. при температурах 275, 300 и 325°. Аналогичная зависимость, полученная для масляной кислоты при температурах 300, 325, 350 и 375°, приведена на рис. 2.

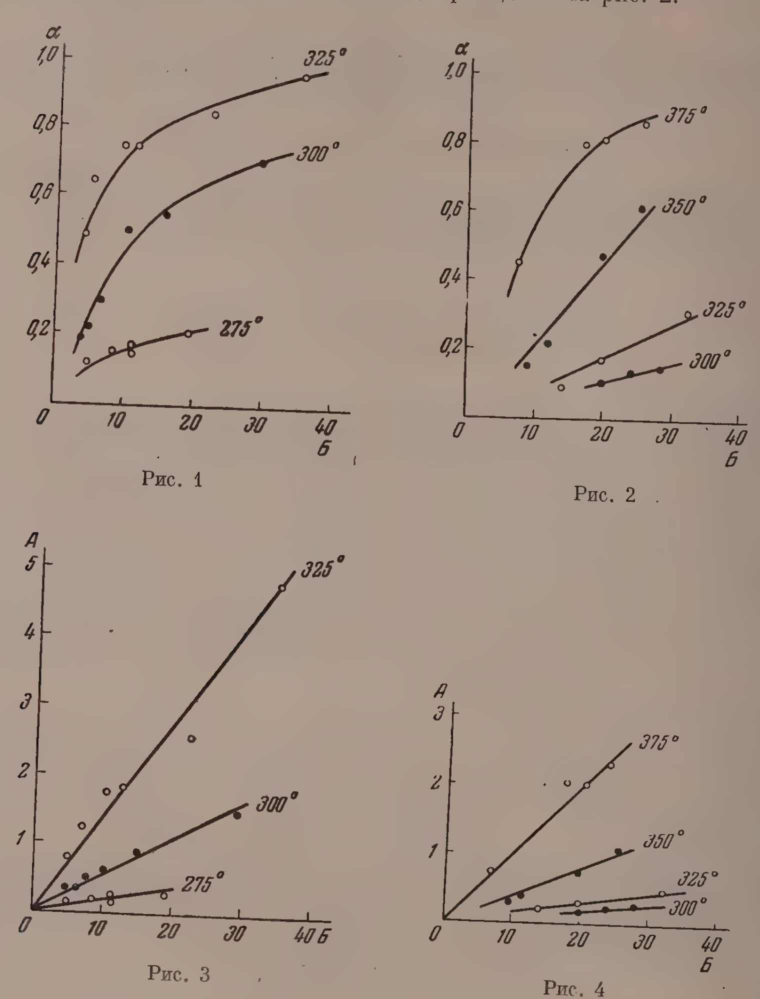


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Из опытных данных видно, что уксусная кислота реагирует легче, чем масляная.

На рис. 3 по оси ординат отложены безразмерные значения

$$A = (1 + \beta) \ln \frac{1}{1 - \alpha} - \beta\alpha,$$

а на оси абсцисс, согласно уравнению (3) — соответствующие значения $Б = V_{кат}/V_0$ сек. для уксусной кислоты при температурах 275, 300 и 325°.

Аналогичная зависимость для масляной кислоты представлена на рис. 4 для температур 300, 325, 350 и 375°.

Тангенс угла наклона прямых на рис. 3, 4 характеризует константы скорости реакций при соответствующих температурах.

Из рис. 5, на котором на оси ординат отложены значения логарифмов констант скоростей, а по оси абсцисс — соответствующие им обратные значения абсолютных температур, установлено, что энергии активации конверсии уксусной и масляной кислот составляют 31 *ккал/моль.*

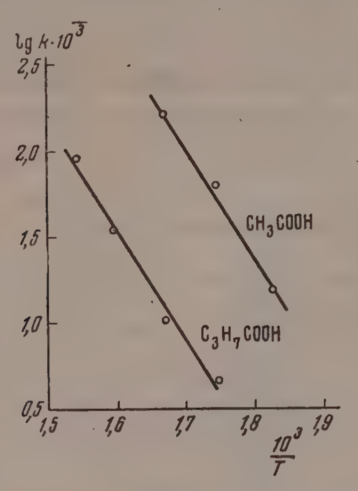


Рис. 5

Сравнительно высокое значение энергии активации указывает на протекание исследованных процессов в кинетической области.

ВЫВОДЫ

Установлено, что превращения уксусной кислоты до ацетона и масляной кислоты до дипропилкетона в проточной системе в паровой фазе на катализаторе — окись церия на пемзе — при температурах 275—375° и атмосферном давлении характеризуются кинетическим уравнением первого порядка.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
24.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Гольдштейн, Химическая переработка нефти, ГИИЛ, 1952, стр. 299.
2. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 22, 209, 1948.
3. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954, стр. 50.
4. В. Б. Фальковский, Журн. физ. химии, 26, 942, 1952.

THE KINETICS OF THE CONVERSION OF ACETIC AND BUTYRIC ACIDS TO KETONES

***V. B. Fal'kovskiĭ* and *O. N. Florinskiĭ* (*Moscow*)**

Summary

The rates of the vapor phase conversion of acetic acid to acetone and of butyric acid to dipropyl ketone catalyzed by cerium oxide on pumice stone have been measured in a flow system under atmospheric pressure and at temperatures 275—375°.

Under the conditions investigated the reaction is characterized by a kinetic equation of the first order, and an energy of reaction of 31 *cal./mole.*

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОЗОНАТОРОВ

I. СТАТИЧЕСКИЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЗОНАТОРОВ

Ю. В. Филиппов и Ю. М. Емельянов

При изучении химического действия электрических разрядов большое значение имеет знание электрических процессов в разряде, так как химические и электрические процессы в разряде тесно связаны между собой. В свою очередь, в выяснении характера электрических процессов в разряде большую роль играют внешние электрические, в первую очередь вольтамперные, характеристики разряда.

Изучение вольтамперных характеристик тихого электрического разряда (в озонаторах) проводилось ранее немногими авторами.

Е. Н. Пицхелаури [1] снял вольтамперные характеристики и произвел расчет распределения напряжений на озонаторе, используя эквивалентную схему озонатора в виде трех последовательно включенных конденсаторов. Вольтамперная характеристика у него имеет вид плавной кривой.

Брине в ряде статей [2,3] приводит результаты изучения статических вольтамперных характеристик, снятых при различных условиях. Им было найдено, что статические вольтамперные характеристики состоят из двух частей: при напряжениях ниже определенного значения, которое он называл критическим напряжением или порогом, разряд не горит, и вольтамперная характеристика представляет собой прямую линию, наклон которой определяется общей емкостью озонатора; при напряжениях выше критического в озонаторе возникает разряд, наклон вольтамперной характеристики увеличивается, и она принимает криволинейный S-образный вид.

При еще более высоких напряжениях вольтамперные характеристики вновь принимают прямолинейный вид, причем наклон их соответствует уже электрической емкости барьеров озонатора. Никакого объяснения такого хода статических вольтамперных характеристик Брине не дает. Цуда, Сато, Тахара [4] были получены статические вольтамперные характеристики, имеющие вид двух прямолинейных пересекающихся отрезков, но они также не приводят причин такой формы вольтамперных характеристик. Таким образом до последнего времени не было удовлетворительного теоретического объяснения статических вольтамперных характеристик озонатора. Этому положению способствовали трудности экспериментального изучения характеристик.

Для получения воспроизводимых неискаженных результатов необходимо соблюдение ряда условий. Озонатор должен быть тщательно изготовлен, в особенности должно быть выдержано постоянство величины разрядного промежутка озонатора. Должны поддерживаться постоянными температура охлаждения электродов озонатора, давление и скорость протока газа. Газ, поступающий в озонатор, должен тщательно осушаться. Необходимо учитывать также возможные изменения состава газа, находящегося в озонаторе, под действием электрического разряда. На вольтамперные характеристики оказывает влияние также состояние поверхности электродов озонатора, поэтому для получения воспроизводимых результатов при снятии вольтамперных характеристик перед их снятием необходимо проводить обработку поверхностей электродов разрядом, включая разряд на 5—6 час., это необходимо для удаления с поверхности электродов адсорбированных газов и паров воды.

Большое значение при снятии вольтамперных характеристик имеет выбор методов измерения величин напряжения и силы тока. Этот вопрос мы подробно рассматриваем в экспериментальной части.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное изучение электрических характеристик озонаторов проводилось на установке, схема которой приведена на рис. 1.

Кислород из баллона проходил через систему очистки и осушки и поступал через реометр к озонатору. В системе очистки кислород последовательно проходил через колонки с тщательно очищенным силикагелем *1*, с химически чистым твердым едким кали *2*, затем через трубку с платинированным асбестом *3*, нагреваемую в трубчатой печи до 200 °С, снова через две колонки с твердым химически чистым едким кали *4*, *5* и, наконец, через колонку с силикагелем *6*. Очищенный газ проходил через реометр, заполненный серной кислотой, через колонку со стеклянной ватой *7* для освобождения от брызг серной кислоты, а затем тщательно осушался пропусканием через ловушку с силикагелем, охлаждаемую до —78 °С смесью сухого льда с ацетоном.

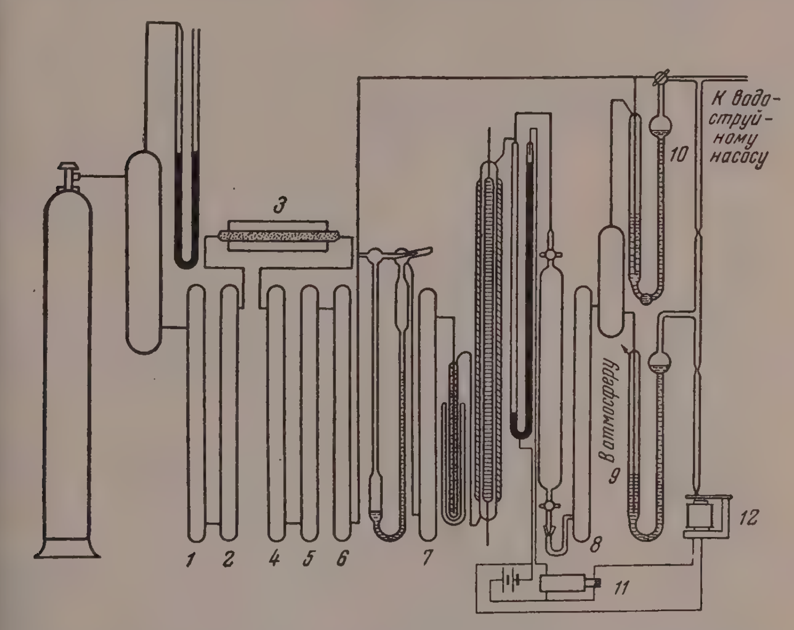


Рис. 1. Схема установки для изучения вольтамперных характеристик озонаторов. *1*, *2*, *4*—*8*—очистительные колонки; *3*—трубка с платинированным асбестом; *9*—сернокислотный жидкостной затвор; *10*—жидкостной затвор; *11*—промежуточное реле; *12*—реле клапана. Стрелка у *9* указывает выброс газа в атмосферу

Для контроля состава газа после озонатора была поставлена газовая пипетка, при помощи которой периодически отбиралась проба газа для йодометрического определения содержания озона.

Озонированный кислород для освобождения от озона пропускался через колонку с твердым едким кали и через сернокислотный жидкостный затвор *9* выбрасывался в атмосферу.

Давление газа в установке поддерживалось на уровне 775±0,2 *мм* рт. ст. при помощи сернокислотного жидкостного затвора *9*, уровень серной кислоты в котором автоматически устанавливался таким образом, что, независимо от изменений внешнего атмосферного давления, в установке сохранялось постоянное давление.

Скорость протока кислорода также поддерживалась постоянной с точностью ±0,5% от величины измеряемой скорости. Это достигалось благодаря тому, что перепад давления при прохождении кислорода через реометр, озонатор, газовую пипетку и колонку со щелочью поддерживался постоянным и равным перепаду давления в жидкостном затворе *10*, включенном параллельно реометру, озонатору, газовой пипетке и колонке со щелочью.

Изучение электрических характеристик озонаторов производилось на сменных цельностеклянных озонаторах одинаковой конструкции, отличающихся лишь величиной разрядного промежутка. Схема озонатора приведена на рис. 2. Для исследования были использованы озонаторы с разрядными промежутками 1,0; 2,1; 2,9 и 4,2 *мм*.

Геометрические и электрические данные озонаторов приведены в табл. 1.

Охлаждение электродов озонаторов производилось путем принудительной циркуляции четыреххлористого углерода. Последний был выбран в качестве охлаждающей жидкости вместо обычно применяемой воды с целью избежания потерь электрической мощности в системе охлаждения озонатора из-за проводимости воды. Температура четыреххлористого углерода, охлаждающего электроды, регулировалась при помощи термостата и равнялась 20,0±0,05° С.

Таблица 1

Разрядный промежуток, мм	Внутренний электрод		Внешний электрод		Длина реакционной зоны, мм	C общая pF	C разрядного промежутка, pF	C барьера, pF
	Внутр. диаметр. мм	Внешний диаметр, мм	Внутр. диаметр, мм	Внешн. диаметр, мм				
1,0	19,4	20,8	22,8	24,2	180	92	117	542
2,1	19,1	20,7	24,9	26,8	220	68	76	825
2,9	18,2	20,2	26,0	28,0	195	52	58	590
4,2	18,4	20,3	28,7	30,9	175	37	40	600

Ввиду того что четыреххлористый углерод является изолятором, подвод электрического тока к электродам озонатора производится посредством платиновых проволочек, впаянных в стекло и электрически соединенных со слоем серебра, нанесенного химическим путем на стенки озонатора, омываемые потоком охлаждающей жидкости. Контроль за качеством серебряного покрытия и за состоянием контактов между платиновыми проволочками и слоем серебра осуществлялся путем измерения величины электрического сопротивления слоя серебра. Обычно сопротивление серебряного слоя не превышало 2—3 Ω.

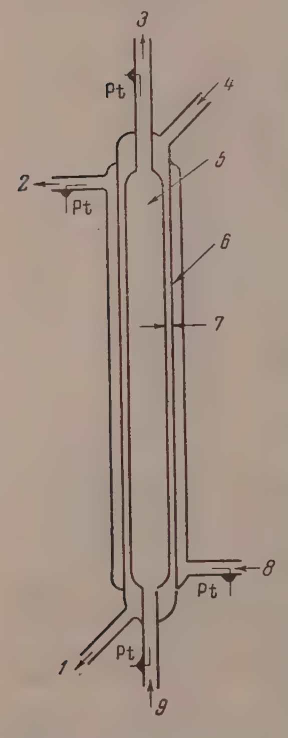


Рис. 2. Схема озонатора

Питание озонаторов электрическим током осуществлялось от 300-ваттного усилительного блока, возбуждаемого от генератора звуковой частоты ГЗ-1. Частота тока поддерживалась равной 1350 пер/сек и периодически контролировалась по силе тока, протекающего через образцовый воздушный высоковольтный конденсатор емкостью 97,2 pF, при заданном напряжении.

Высокое напряжение до 12 KV получалось при помощи двух трансформаторов НОМ 6. Первичные обмотки трансформаторов были включены параллельно, а вторичные последовательно. Регулировка напряжения на озонаторе производилась путем изменения степени усиления на одном из промежуточных каскадов усилителя.

Высокое напряжение, подаваемое на озонатор, измерялось статическим киловольтметром ФС-15 на 15 KV, правильность показаний которого, периодически проверялась путем сравнения его показаний с показаниями статического киловольтметра С-96 класса 1,5. Кроме того, напряжение одновременно измерялось катодным вольтметром ВКС-7б с емкостным делителем напряжения ДНЕ-1.

Сравнение показаний статического и катодного киловольтметров до зажигания разряда показало их хорошее совпадение между собой. Однако, когда при помощи этих приборов измерялось напряжение при горящем разряде, показания катодного киловольтметра оказывались на 8—10 % больше, чем показания статического киловольтметра. Причина такого расхождения заключается в наличии в цепи озонатора высокочастотных колебаний. Так как катодный киловольтметр ВКС-7б измеряет амплитуду переменного напряжения, а на кривой напряжения имеются резко выраженные пики, обусловленные высокочастотными колебаниями, то он, естественно, должен показывать более высокое напряжение, чем статический киловольтметр, измеряющий эффективное напряжение.

Исходя из этого, за истинные значения эффективного напряжения на озонаторе принимались показания статического киловольтметра ФС-15.

Сила тока, протекающего через озонатор, измерялась миллиамперметром переменного тока типа «мультицет» (многопредельный прибор с купроксным выпрямителем). Кроме того, последовательно с озонатором был включен вакуумный термопреобразователь на 100 mA, ток от которого измерялся гальванометром типа М-91.

Для визуального наблюдения и фотографирования кривых тока с экрана осциллографа последовательно с миллиамперметрами было включено активное сопротивление 100 Ω, напряжение с которого подавалось на вход осциллографа.

При помощи осциллографа определялась средняя сила тока, протекающего через озонатор. Методика измерения средней силы тока состояла в следующем: осциллограммы тока разряда фотографировались на пленку, затем рядом с ними фотографировались для масштаба осциллограммы тока известной силы, имеющего синусоидальную форму и определенную величину амплитуды. Путем измерения и сравнения площадей осциллограмм можно было определить среднюю силу тока в разряде.

В табл. 2 приведены вольтамперные характеристики озонатора с разрядным промежутком 2,1 *мм* при скорости протока кислорода 29,5 *л/час* и измерении силы тока при помощи вакуумного термопреобразователя, «мультицета» и осциллографа. Как видно из табл. 2, показания всех приборов до напряжения на озонаторе 5000 V совпадают, однако как только в озонаторе возникает разряд, показания приборов начинают расходиться.

Таблица 2

Напряжение эффективн., kV	Сила тока, mA			
	Вакуумная термопара	Осциллограф	Мультицет	
			Показания прибора	Средн. сила тока
1,0	—	0,5	0,58	0,52
2,0	—	1,0	1,15	1,04
3,0	—	1,5	1,73	1,56
4,0	2,1	2,0	2,31	2,08
5,0	3,0	2,6	2,89	2,60
5,5	7,8	5,0	5,55	5,0
6,0	11,7	7,2	7,7	6,9
6,5	19	11,1	12,2	11,0
7,0	25	15,2	18,0	15,3
7,5	35	19,0	22,0	19,8
8,0	41	23,4	26,4	23,8
8,5	47	26,4	31,5	28,4
9,0	53	31,3	35,2	31,7
9,5	58	33,7	39,0	35,1
10,0	62	37,4	42,6	38,4

Наибольшие показания дает прибор с термопреобразователем. Его показания почти в два раза превышают показания мультицета и осциллографа. Этот факт наблюдался неоднократно и раньше [5] и объяснялся наличием высокочастотных колебаний в цепи озонатора.

Показания прибора с термопреобразователем не отличались устойчивостью и сильно зависели от незначительных изменений параметров внешней цепи. Например, при включении последовательно с озонатором дросселя с индуктивностью порядка 0,01 генри показания прибора с термопреобразователем уменьшаются на 30—40%, в то время как показания мультицета и осциллографа остаются практически без изменения. На экране осциллографа заметно лишь значительное уменьшение амплитуды высокочастотных колебаний. При включении параллельно озонатору конденсатора емкостью 100 pF, показания теплового прибора увеличиваются на 20—30%, в то время как показания мультицета и осциллографа не изменяются. Кроме того, как выяснилось впоследствии, мощность разряда не находится ни в какой связи со значением силы тока, измеренной термопреобразователем*. На реакции, протекающие в тихом электрическом разряде, высокочастотный ток также не оказывает заметного влияния.

Показания мультицета отличаются от значений силы тока, определенных осциллографическим путем, в 1,11 раза. Это вполне понятно, так как показания магнитоэлектрических приборов переменного тока, снабженных выпрямителями (к которым относится и мультицет), пропорциональны средней силе тока, однако градуировка их шкалы производится в эффективных значениях силы тока. Такая градуировка правильна только для синусоидального тока, где коэффициент формы тока имеет значение 1,11. Если форма кривой тока сильно отличается от синусоидальной (как это имеет место для тока, протекающего через озонатор), то градуировка прибора для такого тока оказывается неправильной. Про-

* Подробнее этот вопрос будет изложен нами несколько позднее.

порциональность же между показаниями прибора и средней силой тока сохраняется при любых искажениях кривой тока. Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что единственной точной характеристикой тока, которую можно получить из показаний мультицета, является величина средней силы тока. Значения средней силы тока получаются при делении показаний мультицета на 1,11:

$$I_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{мульт}}}{1{,}11}.$$

Средняя сила тока, найденная таким способом, находится в хорошем согласии со средней силой тока, определяемой осциллографическим путем.

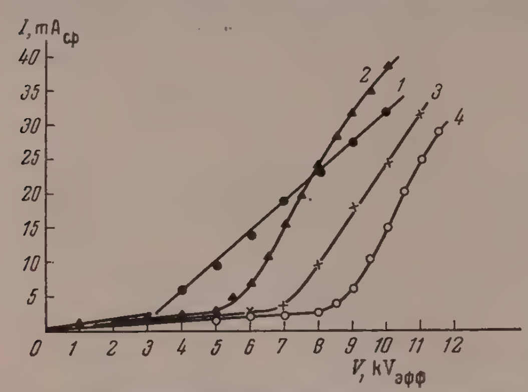


Рис. 3. Статические вольтамперные характеристики озонаторов разрядными промежутками: *1* — 1,0 *мм*; *2* — 2,1 *мм*; *3* — 2,9 *мм*; *4* — 4,2 *мм*

Во всех наших дальнейших рассуждениях, расчетах и таблицах будут фигурировать только средние значения силы тока, так как она оказывается более удобной величиной для различных расчетов, чем эффективная сила тока.

На рис. 3 приведены вольтамперные характеристики, снятые с вышеупомянутых озонаторов с разрядными промежутками 1,0; 2,1; 2,9 и 4,2 *мм* при давлении кислорода 775 *мм* рт. ст.

Кроме того, для выяснения характера влияния давления на вольтамперные характеристики озонаторов с озонатора с разрядным промежутком 2,0 *мм* (в табл. 1 не приведен) были сняты вольтамперные характеристики при давлении кислорода в озонаторе 743 и 187 *мм* рт. ст. (рис. 4).

Рис. 4. Вольтамперные характеристики озонатора с разрядным промежутком 2,0 *мм* при давлениях кислорода в озонаторе: *1* — 187 и *2* — 743 *мм* рт. ст.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные вольтамперные характеристики позволяют сделать некоторые выводы о характере прохождения электрического тока через озонатор. Как видно из рис. 3, вольтамперные характеристики состоят из двух прямолинейных отрезков. На рис. 5 изображена отдельно вольтамперная характеристика озонатора с разрядным промежутком 1,0 *мм*. Первый отрезок *АБ* соответствует зависимости между напряжением и током, текущим через озонатор при отсутствии разряда. Озонатор представляет собой в этом случае простой конденсатор, и, естественно, как на это уже указывал Бринс [2], наклон отрезка *АВ* определяется общей емкостью озонатора. Общая емкость озонатора с разрядным промежутком 1,0 *мм*, измеренная нами при помощи измерительного моста УМ-2, оказалась равной 92 pF (табл. 1).

Емкость озонатора, рассчитанная из наклона отрезка *АВ*, также со-

авляет 92 pF. Более сложная зависимость наблюдается при горящем азряде. Этому случаю соответствует участок вольтамперной характеристи- BC. Этот участок характеристики по причинам, о которых упомянуто иже, не всегда получает- я прямолинейным и, кро- е того, те же причины ызывают изменение на- лона этого участка харак- еристики. Однако сопо- авление многих вольт- мперных характеристик озволяет сделать вы- од, что наклон этого частка вольтамперной арактеристики в первом риближении, особенно ля озонаторов с малыми азрядными промежутка- и, определяется емкостью иэлектрических барьеров озонатора. Так, для озо- атора с разрядным про- межутком 1,0 *мм* емкость

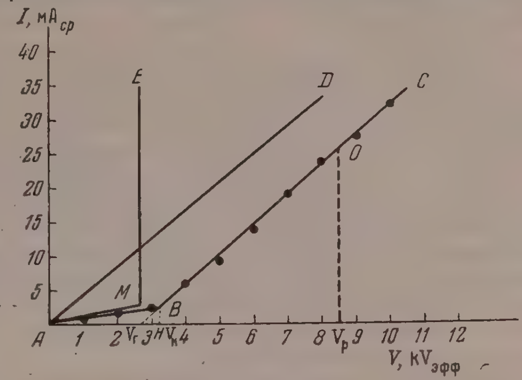


Рис. 5. Статическая вольтамперная характеристика озонатора с разрядным промежутком 1,0 *мм* и схемы вольтамперных характеристик диэлектрического барьера и разрядного промежутка озонатора

иэлектрических барьеров, рассчитанная из наклона участка BC, состав- яет 580 pF. Нами было произведено измерение емкости диэлектри- еских барьеров при помощи моста УМ-2 при заполненном ртутью азрядном промежутке. Непосредственно измеренная емкость диэлектри- еских барьеров оказалась равной 542 pF (табл. 1). Как видно, в данном лучае расхождение между измеренной емкостью и емкостью, рассчитан- ной из наклона вольтамперной характеристики, невелико.

Однако в случае озонаторов с более широкими разрядными промежут- ками эта разница может быть гораздо больше. На причинах такого рас- хождения в данной статье мы подробно останавливаться не будем, так как этот материал будет подробно изложен позднее. Однако коротко мож- но сказать, что изменение наклона участка характеристики BC относитель- но наклона рассчитанного из емкости диэлектрических барьеров озонатора зависит от изменения состава газа в озонаторе под действием электрораз- ряда и еще от того, что разряд вначале возникает только в отдельных точках разрядного промежутка озонатора, и лишь затем, по мере увели- чения мощности разряда, заполняет весь объем разрядного промежутка.

На рис. 5 нанесена также прямая AD, представляющая собой вольтам- перную характеристику конденсатора с емкостью, равной электрической емкости барьеров озонатора. Она, естественно, проходит почти параллель- но участку BC характеристики озонатора. Так как вольтамперная харак- теристика озонатора ABC дает общее падение напряжения на всем озона- торе при любой заданной силе тока, а характеристика барьеров AD — соответственно, падение напряжения на барьерах озонатора при той же силе тока, то разность напряжений, определяемых характеристикой всего озонатора ABC и характеристикой барьеров AD, будет представлять собой падение напряжения на разрядном промежутке озонатора. Как вид- но из рисунка, изменение падения напряжения на разрядном промежутке при изменении силы тока имеет различный характер до возникновения разряда и после того, как разряд возникает. До возникновения разряда падение напряжения на разрядном промежутке линейно возрастает с уве- личением силы тока, так же как падение напряжения на диэлектрических барьерах и всем озонаторе. Распределение падения напряжения между диэлектрическими барьерами и разрядным промежутком определяется соотношением их емкостей.

После возникновения разряда, как это следует из параллельности BC и AD, напряжение на разрядном промежутке остается постоянным и не зависит от силы тока, текущего через озонатор. На рис. 5 приведена соответствующая вольтамперная характеристика разрядного промежутка озонатора AME.

Наличие подобной закономерности позволяет сделать важный для электрической теории озонаторов вывод о том, что разряд в озонаторе происходит при постоянном падении напряжения между электродами озонатора, независимо от величины силы тока.

К аналогичному выводу на основании осциллографического изучения разряда в озонаторе пришел также Менли [6]. Это падение напряжения на разрядном промежутке можно назвать напряжением горения разряда $V'_г$. Оно может быть приближенно определено из вольтамперной характеристики озонатора. Для этого достаточно продолжить характеристику озонатора при горящем разряде (отрезок BC) до пересечения с осью абсцисс. Отрезок, отсекаемый этой линией на оси абсцисс, и будет соответствовать напряжению горения разряда.

При этом следует иметь в виду, что в любой момент времени напряжение на разрядном промежутке составляет некоторую часть мгновенного или истинного напряжения на озонаторе, а измеряются и наносятся на график эффективные значения этих напряжений. Следовательно, отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, также составляет часть эффективного значения напряжения на озонаторе. Если до зажигания разряда можно говорить об эффективном значении напряжения на разрядном промежутке, так как оно имеет синусоидальную форму, то после зажигания разряда, когда оно остается постоянным, эффективное значение напряжения на разрядном промежутке теряет смысл, и мы должны для получения истинного напряжения на разрядном промежутке откладывать на графике вольтамперной характеристики амплитудные значения общего напряжения на озонаторе. Поэтому значение напряжения горения, полученное из статистической характеристики с эффективным напряжением, необходимо умножить на 1, 41, т. е. $V_г = 1{,}41 \cdot V'_г$.

Общее напряжение на озонаторе в момент возникновения разряда будет определяться отрезком AH на оси абсцисс. Его можно назвать критическим напряжением зажигания разряда $V_к$.

Таким образом на основании полученных результатов вольтамперная характеристика озонатора может быть построена теоретически по его электрическим параметрам. Это, в свою очередь, позволяет рассчитать силу тока, текущего через озонатор, при любом напряжении, а следовательно, и вольтамперную мощность озонатора.

Действительно, обозначим рабочее напряжение, при котором необходимо рассчитать мощность озонатора, через $V_р$, тогда сила тока, текущего через озонатор в момент зажигания разряда $I_к$, определяется формулой

$$I_к = V_к \omega C_{общ}, \tag{1}$$

где ω — круговая частота электрического тока, $C_{общ}$ — общая электрическая емкость озонатора. Прирост силы тока ΔI при переходе от критического напряжения до рабочего напряжения, очевидно, может быть найден по формуле

$$\Delta I = (V_р - V_к)\, \omega C_б, \tag{2}$$

где $C_б$ — емкость озонатора при горящем разряде, т. е. емкость диэлектрических барьеров озонатора. Следовательно, суммарный ток, текущий через озонатор при рабочем напряжении, будет равен

$$I = (V_р - V_к)\, \omega C_б + V_к \omega C_{общ}. \tag{3}$$

Путем несложных преобразований уравнения (3), используя соотношение

$$V_к = V'_г \frac{C_п}{C_{общ}} = \frac{V_г}{1{,}41} \frac{C_б + C_п}{C_б}, \tag{4}$$

де $C_п$—электрическая емкость разрядного промежутка озонатора, можно олучить более простое выражение для силы тока, как функции рабоего напряжения, напряжения горения разряда и емкости барьеров озоатора:

$$I = (V_р - \frac{V_г}{1,41}) C_б\omega = (V_р - V'_г) C_б\omega \quad (5)$$

Справедливость этого соотношения легко видеть также из треугольника $V_г OV_р$ на рис. 5.

Как видно из приведенных на рис. 3 характеристик, $V'_г$ — растет с величением разрядного промежутка.

Напряжение горения разряда также увеличивается с ростом давления аза в озонаторе, причем отрезки вольтамперных характеристик, соотетствующие горящему разряду, остаются параллельными (рис. 4). Эти оотношения подобны закону Пашена для пробивного напряжения в азах.

ВЫВОДЫ

1. Изучение статических вольтамперных характеристик озонаторов равномерным разрядным промежутком показало, что они могут быть редставлены в виде двух прямолинейных отрезков, наклон которых пределяется соответственно общей электрической емкостью озонаторов и емкостью диэлектрических барьеров.

2. Из вольтамперных характеристик озонаторов следует, что напрякение на разрядном промежутке озонаторов во время горения разряда остается постоянным, не зависящим от силы тока.

3. Выведены формулы для расчета силы тока, текущего через озонатор, при заданном напряжении на озонаторе.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 5.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Пицхелаури, Диссертация, ИОХ АН СССР, 1942.
2. V. Spreter, E. Briner, Helv. Chim. Acta, 32, 2524, 1949.
3. B. Kovaliv, E. Briner, Helv. Chim. Acta, 36, 275, 1953; B. Susz, E. Briner, Arch. Jen., 46, 155, 1929; B. Kovaliv, E. Briner, Helv. Chim. Acta, 36, 409, 1953.
4. S. Tsuda, J. Sato, K. Tahara, Journ. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 75, 383, 1954.
5. E. Warburg, Zs. techn. Phys., 4, 450, 1923; A. Klemens, H. Hintenberg, H. Hofner. Zs. Elektrochem., 43, 708, 1937; H. Erlwein, H. Becker, Wiss. Verof. d. Simens Konzern, 1, 69, 1920; V. Spreter, E. Briner, Helv. Chim. Acta, 32, 2044, 1949; V. Becker, Rosenbeck, Wiss. Verof. d. Simens Konzern, 2, 456, 1922.
6. T. Manley, Trans. Elektroch. Soc., 84, 83, 1944.

THE ELECTRICAL THEORY OF OZONIZERS

I. THE STATIC VOLT-AMPERE CHARACTERISTICS OF OZONIZERS

***Yu. V. Filippov* and *Yu. M. Emel'yanov* (Moscow)**

Summary

In this work an investigation was made of the static volt-ampere characteristics of ozonizers with a uniform slit. It was found that they can be represented in the form of two straight line sections. The initial portion of the characteristics curve (first section) corresponds to the passage of current through the ozonizer in the absence of discharge. The slope of this portion of the plot is determined by the total electrical capacity of the ozonizer. After the setting in of discharge in the ozonizer the slope of the volt-ampere curve changes (second section) and is determined by the capacity of the dielectric barriers of the ozonizer.

It follows from an examination of the volt-ampere characteristics that the voltage at the gas slit of the ozonizers remains constant during the discharge. A correlation has been obtained allowing the current flowing through the ozonizer at a given voltage to be calculated.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЦЕТИЛЕНА

I. КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ РТУТИ

Р. М. Флид, И. И. Моисеев, Е. М. Калмыкова

Жидкофазная гидратация ацетилена в присутствии солей ртути в производственных условиях представляет непрерывный процесс, протекающий при 96—98°C [1]. Стационарный режим достигается непрерывным вводом в реактор ацетилена и воды и отводом паров ацетальдегида и воды и непрореагировавшего ацетилена.

К сожалению, кинетические исследования, посвященные изучению процесса в указанных выше условиях, отсутствуют. Работы Кеннеди, Фримана и Люкаса [2] и Швабе и Фойгта [3] посвящены изучению кинетики процесса при низких температурах (25—40° C) в статических условиях.

Полученные ими закономерности вряд ли возможно экстраполировать к условиям реального процесса, хотя бы по следующим причинам:

а) Указанные авторы изучали взаимодействие предварительно растворенного в воде ацетилена с водным контактным раствором. В производственных условиях взаимодействие осуществляется между контактным раствором и газообразным ацетиленом.

б) Природа и состав образующихся комплексов, которые, по мнению указанных авторов, являются промежуточными продуктами или катализаторами данного процесса, зависят от состава контактного раствора и температуры. Выпадающие из кислых контактных растворов при низких температурах комплексы различного состава с повышением температуры меняют свой состав, и как правило, разлагаются.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики жидкофазной гидратации ацетилена в динамических условиях с сохранением стационарного режима, обеспечивающих непрерывное удаление образующихся продуктов из реакционной зоны (96—98° C).

При рассмотрении вопроса о лимитирующей стадии процесса следует, по-видимому, учесть две возможности:

1. Лимитирует активация ацетилена, заключающаяся в образовании каких-либо промежуточных комплексов между ацетиленом и гидратированным комплексным анионом ртути [4] при взаимодействии газообразного ацетилена с контактным раствором.

Можно полагать, что способность к активации ацетилена вызвана у солей двухвалентной ртути известной склонностью последней к образованию комплексных соединений за счет донорно-акцепторного взаимодействия, связанного с переходом π-электронов ацетилена к катализатору. В этом случае активность соединения ртути как катализатора гидратации должна зависеть от его акцепторной способности. Следовательно, если это предположение правильно, то между константой скорости реакции, как кинетической характеристикой, и окислительным потенциалом соли двухвалентной ртути в данном контактном растворе, как мерой ее акцепторной способности, должна существовать функциональная зависимость.

2. Самой медленной стадией процесса является разложение промежуточного комплекса водой, приводящее к образованию ацетальдегида, возможно, через стадию винилового спирта. В случае, если, как полагают А. П. Клебанский и В. Д. Титов [5], разложение комплексов катали-

зируется кислотами, то должна существовать функциональная зависимость между скоростью реакции и кислотностью раствора (выраженной в единицах концентрации, активности или функции кислотности).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения гидратации и анализов. Гидратация ацетилена осуществлялась в реакторе, представляющем собой полый стеклянный цилиндр (длиной 1000 *мм* и диаметром 35 *мм*) с впаянными в трех местах карманами для термометров с наружной электрообмоткой, обеспечивающей температуру раствора 97±0,5°С. Ацетилен из газометра, тщательно очищенный от примесей [6], поступал со скоростью, контролируемой реометром, в низ колонны через фильтр Шотта, чем достигалось измельчение пузырьков газа до диаметра 0,2—0,3 *мм*. Образующийся при гидратации ацетальдегид уносился из реактора непрореагировавшим ацетиленом и после отделения от капель контактного раствора поглощался в системе, состоящей из скрубберов с водой и ловушек с гидроксиламином. Непрореагировавший ацетилен собирался в газометре. В конденсате определялись альдегид (оксимным методом) и уксусная кислота. Длительность опытов колебалась в пределах 40—60 мин. Изменение концентрации компонентов контактного раствора за время опыта было незначительным и не влияло на стационарность процесса. В таблицы внесены результаты воспроизводимых опытов. Реактивы для проведения опытов и анализов, а также для измерения э. д. с., были марок «ч.д.а.» и «х. ч.».

Методика измерения окислительных потенциалов контактного раствора. Для измерений окислительных потенциалов двувалентной и одновалентной ртути в применяемых контактных растворах составлялись цепи из соответствующего исследуемого электрода, термостатируемого при 97—98°С, и нормального водородного электрода, термостатируемого при 25±0,1°С. Оба электрода соединялись солевым мостиком, содержащим насыщенный раствор K_2SO_4; э. д. с. цепей измерялась по схеме Поггендорфа.

Для измерения потенциала перехода $Hg^{++} \rightarrow Hg^{+} (\mathcal{E}_1)$ употреблялся платиновый электрод, опускаемый в контактный раствор, насыщенный соответствующей закисной солью ртути. При измерении потенциала перехода $Hg^{+} \rightarrow Hg\ (\mathcal{E}_2)$ исследуемый электрод составлялся по схеме $Pt|Hg_1\ Hg_2X_2$ (где X— одновалентный анион), а раствор над твердой фазой состоял из компонентов контактного раствора, за исключением окисных солей ртути и солей железа. Последние заменялись эквимолярным количеством $Al_2(SO_4)_3$.

ДАННЫЕ ОПЫТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость выхода альдегида от объемной скорости пропускания ацетилена. С целью выяснения роли диффузии ацетилена в раствор и установления порядка реакции по отношению к ацетилену была проведена серия опытов по изучению влияния объемной скорости прохождения ацетилена через контактный раствор на выход ацетальдегида. Опыты проводились с контактным раствором, обычно применяемым в промышленных условиях и содержащим (в вес. %):

$$0{,}2\ HgSO_4;\ 20{,}0\ Fe_2(SO_4)_3,\ 8{,}0\ H_2SO_4.$$

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Полученные результаты однозначно указывают на то, что процесс гидратации ацетилена протекает в кинетической области и скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка относительно ацетилена (табл. 1).

Та же зависимость наблюдалась нами при исследовании процесса гидратации с применением контактных растворов с различным содержанием $HgSO_4$ (0,5; 1 и 2%). Аналогичные результаты были получены исследователями при изучении процесса в статических условиях [2, 3]. Это позволило нам во всех последующих опытах рассчитывать константу скорости по уравнению первого порядка относительно ацетилена.

Зависимость степени поглощения ацетилена и выхода ацетальдегида от значений окислительных потенциалов контактных растворов. Проведены две серии опытов. В первой из них, контактные растворы составлялись из солей ртути ($HgSO_4$ и $HgCl_2$) и кислот (H_2SO_4 и HCl). Концентрации солей и кислот изменялись в широком диапазоне. Кроме того, для изучения влияния аниона на изменение потенциала и каталитической активности контактного раствора к растворам сулемы до-

Таблица 1

Влияние объемной скорости на выход ацетальдегида

v л. C_2H_2 / л. конт. р-ра в час	τ, сек.	α	$k\cdot10^3$	v л. C_2H_2 / л. конт. р-ра в час	τ, сек.	α	$k\cdot10^3$
35,8	74,5	0,69	15,8	84,5	37,6	0,42	17,4
36,1	73,5	0,71	16,9	87,0	30,8	0,43	12,4
36,6	72,5	0,70	16,7	87,5	29,6	0,40	17,0
42,6	65,2	0,67	16,9	100,0	26,6	0,35	16,5
44,6	60,0	0,64	17,1	102,5	26,7	0,33	15,5
51,0	54,2	0,59	17,2	111,5	23,9	0,33	17,4
57,6	46,2	0,54	16,9	205,0	13,0	0,21	17,1
77,1	34,4	0,43	16,3	235	10,2	0,19	17,4
							16,95

Примечание к таблице:

$$w = kp_{C_2H_2},$$

$$k = \frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-\alpha},$$

$$k = \frac{v_л\cdot 376\cdot 2{,}32}{3600\cdot 273}\lg\frac{1}{1-\alpha} = 0{,}00087\lg\frac{1}{1-\alpha},$$

где $v_л$ — объемная скорость в л/л контактного раствора в час

бавлялась серная кислота. В опытах, где наблюдалось снижение каталитической активности во времени (контактные растворы, содержащие $HgSO_4$ и H_2SO_4) в результате шламообразования и образования металлической ртути, полученные значения графически экстраполировались к активности при $t \to 0$.

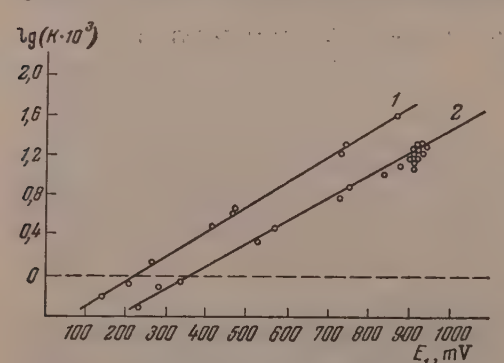


Рис. 1. *1* — соли ртути в растворах кислот без солей других металлов; *2*—соли ртути в растворах серной и соляной кислот, содержащих соли других металлов

Во второй серии—контактные растворы составлялись из солей ртути $HgSO_4$, $HgCl_2$, серной кислоты и солей KCl, $(NH_4)_2SO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$.

Изучалась зависимость степени поглощения ацетилена и выхода ацетальдегида в контактном растворе от концентрации и природы аниона солей ртути ($HgCl_2$ и $HgSO_4$); концентрации и природы аниона добавляемой кислоты (H_2SO_4 и HCl); концентрации кислоты (в опытах, где серная кислота заменялась ее солью — $(NH_4)_2SO_4$).

Одна серия опытов проведена в отсутствие (табл. 2) и № 1—5 (табл. 3) $Fe_2(SO_4)_3$, другая часть — в присутствии $Fe_2(SO_4)_3$ (см. № 5—21, табл. 3).

Результаты опытов помещены соответственно в табл. 2 и 3 и на рис. 1 и 2.

Из полученных результатов, приведенных в табл. 2 и 3 и на рис. 1 и 2, видно, что во всех случаях, независимо от состава контактного раствора, наблюдается линейная зависимость между значением $\lg k$ и значением окислительного потенциала $\mathcal{E}$. В опытах, где контактный раствор содержал только соли ртути и кислоту, линейная зависимость сохраняется между $\lg k$ и $\mathcal{E}_1$ и $\lg k$ и $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$, независимо от природы аниона соли и кис-

оты. В тех случаях, когда контактный раствор содержал кроме солей ртути и кислоты также и другие соли (табл. 3) [KCl, $Fe_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$], такая линейная зависимость сохраняется только между $\lg k$ и $\mathscr{E}_1$, причем $\operatorname{tg}\alpha$ остается неизменным. При откладывании значений $\lg k$ от $\mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2$ (рис. 2) появляются как бы два прямых отрезка — один для хлоридов, другой — для сульфатов ртути. Это может быть связано со спецификой взаимодействия Hg_2Cl_2 с анионами Cl′.

Ввиду того что зависимость $\lg k$ от $\mathscr{E}_1$ сохраняется в обоих случаях, то мы ее и приняли как определяющую. Из рассмотрения опытов 1—3 (табл. 2) видно, что хотя концентрация кислоты падает, значения $\lg k$ возрастают в соответствии с ростом потенциала. Если бы определяющей стадией была стадия с участием кислоты, следовало бы ожидать обратной зависимости.

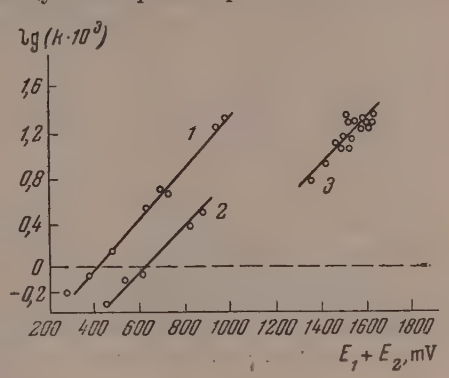


Рис. 2. 1—соли ртути в растворах кислот без солей других металлов; 2 — соли ртути в растворах соляной кислоты, содержащих соли других металлов; 3 — соли ртути в растворах серной кислоты, содержащих соли других металлов

То же иллюстрируют опыты 13—18 (табл. 3), причем значения $\lg k$ проходят через максимум так же, как и значения потенциалов, хотя концентрация кислоты монотонно возрастает. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что лимитирует реакцию активация ацетилена, заключающаяся в образовании какого-либо промежуточного комплекса, а не разложение последнего кислотой.

Имеются все основания полагать, что активация ацетилена заключается в оттягивании π-электронов ацетилена молекулой катализатора. Естественно, что π-электроны ацетилена будут тем легче оттягиваться, чем больше акцепторная способность катализатора. Последняя, в свою очередь, должна меняться симбатно значению окислительного потенциала, как меры притяжения электронов комплексным анионом [4] ртути.

При работе с контактным раствором постоянного состава скорость реакции выражается уравнением первого порядка

$$w = kp_{C_2H_2}. \tag{1}$$

В свою очередь, зависимость константы скорости k от значения окислительного потенциала контактного раствора выражается уравнением

$$\ln k = \ln k' + B\mathscr{E}, \tag{2}$$

где k' и B — постоянные величины, $\mathscr{E}$ — значение окислительного потенциала. Тогда

$$k = k'e^{B\mathscr{E}} \text{ и } w = k'p_{C_2H_2}e^{B\mathscr{E}}. \tag{3}$$

Уравнение (3) является общим кинетическим выражением процесса жидкофазной гидратации ацетилена в присутствии солей ртути.

При применении контактных растворов, содержащих только соли ртути и кислоту, уравнение (3) может быть записано в следующем виде:

$$w_1 = k'p'_{C_2H_2}e^{B\mathscr{E}}. \tag{4}$$

При добавлении к контактному раствору солей электролитов уравнение (3) может быть записано.

$$w_2 = k''p''_{C_2H_2}e^{B\mathscr{E}}.$$

Таблица 2

№	Состав контактного раствора: вес. %	Состав контактного раствора: мол. отношение HA к HgX_2	Объемная скорость, л/л контактного раствора	Выход альдегида, мол. %	$\mathcal{E}_1$ mV	$\mathcal{E}_2$ mV	$\mathcal{E}_1+\mathcal{E}_2$ mV	$k \cdot 10^3$	$\lg (k \cdot 10^3)$
1	0,2 $HgCl_2$; 16 HCl	444 : 1	64,6	2,3	135	138	273	0,616	—0,21
2	0,2 $HgCl_2$; 8 HCl	222 : 1	61,0	3,6	205	180	385	0,85	—0,07
3	0,2 $HgCl_2$; 4 HCl	111 : 1	69,6	5,4	262	224	486	1,45	0,16
4	3,0 $HgCl_2$; 0,805 HCl	2 : 1	70,0	16,5	468	224	692	4,72	0,674
5	10 $HgCl_2$; 4,05 HCl	3 : 1	61,4	13,4	411	216	626	3,3	0,519
6	10 HgCl; 2,7 HCl	2 : 1	57,0	19,3	476	238	714	4,65	0,668
7	10 $HgCl_2$; 10,8 H_2SO_4	3 : 1	85,0	45,0	728	212	940	17,7	1,248
8	10 $HgCl_2$; 7,2 H_2SO_4	2 : 1	78,0	49,3	743	240	983	19,9	1,30
9	0,2 $HgSO_4$; 8 H_2SO_4	81 : 1	64,2	70,0	863	609	1472	39,6	1,598

Таблица 3

№	Состав контактного раствора в вес. %	v л/л	Выход по альд. моль %	$\mathcal{E}_1$, mV	$\mathcal{E}_2$ mV	$\mathcal{E}_1+\mathcal{E}_2$, mV	$k \cdot 10^{-3}$	$\lg (k \cdot 10^3)$
1	$HgCl_2$ — 0,2; KCl — 16.0	63,0	1,9	229	227	456	0,483	—0,316
2	$HgCl_2$—0,2; KCl—8,0	70,0	2,8	280	254	534	0,79	—0,104
3	$HgCl_2$ — 0,2; KCl — 4,0	60,7	3,8	329	281	610	0,845	—0,074
4	$HgCl_2$ — 3,0; KCl — 2,0	70,2	8,9	517	310	827	2,44	0,386
5	$HgCl_2$—3,0; KCl — 1,0	62,4	11,7	565	320	885	2,92	0,466
6	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; $(NH_4)_2SO_4$ —24,0	51,7	26,7	725	635	1360	6,09	0,784
7	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; $(NH_4)_2SO_4$ — 16,0	56,9	31,0	751	665	1419	7,81	0,898
8	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; $(NH_4)_2SO_4$—8,0	68,5	32,9	835	673	1508	10,35	1,014
9	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; $(NH_4)_2SO_4$—4,0	68,5	40,0	874	658	1532	13,2	1,12
10	$HgSO_4$—0,5; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—8,0	62,9 72,0	47,6 46,3	920	690	1610	15,3 16,8	1,84 1,226
11	$HgSO_4$—1,0; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—8,0	74,5 74,5	47,4 48,7	928	690	1618	18,1 18,6	1,256 1,277
12	$HgSO_4$—2,0; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—8,0	70,6 34,8	52,0 77,5	935	690	1625	19,6 19,65	1,292 1,293
13	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—0,0	70,6	36,85	901	607	1508	12,2	1,089
14	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—4,0	73,0	46,2	906	676	1582	16,85	1,229
15	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—8,0	71,4	48,8	917	690	1607	18,0	1,256
16	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—16,0	73,6	50,5	930	620	1550	19,45	1,289
17	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—24,0	66,6	53,5	920	598	1518	19,2	1,286
18	$HgSO_4$—0,2; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—32,0	66,2	42,5	908	560	1468	13,8	1,14
19	$HgSO_4$—3,0; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—0,0	52,1	56,5	902	607	1509	12,4	1,092
20	$HgSO_4$—3,0; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—4,0	55,2	54,7	912	676	1588	16,5	1,218
21	$HgSO_4$—3,0; $Fe_2(SO_4)_3$—20,0; H_2SO_4—24,0	44,0	63,5	925	598	1523	17,8	1,25

Из экспериментальных данных следует, что $k'' p''_{C_2H_2} < k' p'_{C_2H_2}$. Это может быть объяснено, по всей вероятности, уменьшением растворимости ацетилена в растворах электролитов [6].

Так как изменение растворимости ацетилена с изменением кислотности раствора мало меняется [6], то единственно возможным, по нашему мнению, объяснением изменения скорости реакции с изменением окислитель-

ого потенциала контактного раствора является изменение энергии активации процесса.

Действительно, уравнение (2) для двух контактных растворов с различными значениями потенциалов $\mathcal{E}_1'$ и $\mathcal{E}_2''$ после некоторых преобразований приводит к выражению:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = B(\mathcal{E}_1' - \mathcal{E}_2''). \quad (5)$$

налогичные преобразования уравнения Аррениуса дают

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_2 - E_1}{RT}. \quad (6)$$

опоставляя уравнения (5) и (6), получим

$$B(\mathcal{E}_1' - \mathcal{E}_2'') = \frac{E_2 - E_1}{RT} \text{ или } E_2 - E_1 = B(\mathcal{E}_1' - \mathcal{E}_2'')RT.$$

начение B может быть вычислено из соотношения $B = \frac{\ln k}{\mathcal{E}}$. Расчет оказывает, что при изменении потенциала контактного раствора от $\mathcal{E}_1' = 135$ mV до $\mathcal{E}_2'' = 862$ mV энергия активации процесса понижается а ~ 3100 *кал/г-моль*. В свете полученных нами результатов могут быть бъяснены и данные, полученные Травгли [7]. Автор установил, что как скорость, так и степень поглощения ацетилена водными растворами солей рту- и в присутствии кислоты (HgX_2 и HX, где X—анион кислоты) понижается ряду $ClO_4' > NO_4' > SO_4'' > Cl' > Br' > J'$.

В этой же последовательности снижаются и значения окислительных отенциалов указанных солей ртути в соответствующих кислых растворах [8].

Следует заметить, что окислительный потенциал, как мера акцепторных войств, являясь характеристикой каталитической активности солей ртути, не может, по-видимому, быть принятым в качестве единственного пределяющего критерия способности к катализу гидратации ацетилена. Но в пределах данного катализатора, т. е. при сохранении всех прочих труктурно-химических характеристик катализатора, окислительный потенциал является характеристикой способности данного катализатора активации кратной связи.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс гидратации ацетилена контактными растворами, содержащими различные соли ртути, при 96—98° С кинетически подчиняется уравнению первого порядка относительно ацетилена.

2. Между значениями константы скорости реакции и потенциалом ерехода $Hg^{++} \rightarrow Hg^{+}$ ($\mathcal{E}_1$) существует функциональная зависимость: $\lg k = \alpha + B\mathcal{E}$.

Чем выше значение окислительного потенциала контактного раствора, ем ниже величина энергии активации.

3. Определяющий характер зависимости каталитической активности т потенциала как при повышении, так и при понижении потенциала увеличением концентрации кислоты позволяет сделать вывод, что стадия активации ацетилена лимитирует процесс гидратации.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила 16.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. А. Д. Петров, Усп. химии, 21, 250, 1952.
. Frieman, Kennedy, Lucas, Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 722, 1937.
. Schwabe, Voigt, Zs. phys. Chem. 203, 383, 1954.
. Р. М. Флид и И. И. Моисеев, Журн. прикл. химии, 27, 1145, 1954.

5. А. П. Клебанский, В. Д. Титов, Журн. прикл. химии 2005, 1947.
6. Ю. Ф. Голынец, Диссертация, МИТХТ, 1954.
7. G. Travgli, Gazz. Chim. Ital. 81, 64, 1941 цитир. по химии и химич. технология, № 6, 1952.
8. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, М., 1954, стр. 181.

THE KINETICS OF THE LIQUID PHASE HYDRATION OF ACETYLENE IN THE PRESENCE OF MERCURY SALTS

R. M. Flid, I. I. Moiseev, E. M. Kalmykova *(Moscow)*

It has been found that the hydration of acetylene by contact solutions containing mercury salts at 96—98°C follows first order kinetics with respect to the acetylene.

Between the rate constant values of the reaction and the potential of the transition $Hg^{++} \to Hg^{+}$ ($\mathcal{E}$) there exists the correlation: $\lg k = \alpha + B\mathcal{E}$. The higher the oxidation potential of the contact solution the lower is the activation energy.

The determinative character of the relationship between the catalytic activity and the potential, both on the rise or fall of the latter with rise in acid concentration leads to the inference that the activation of the acetylene is the limiting stage of the hydration process.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В СРЕДЕ ЖИДКОГО ФТОРИСТОГО ДЕЙТЕРИЯ

Я. М. Варшавский и М. Г. Ложкина

Для сравнения реакционной способности органических соединений при реакциях электрофильного замещения водорода, а также с целью изучения влияния диэлектрической постоянной растворителя на скорость водородного обмена в кислых средах, была поставлена работа по изучению водородного обмена между различными органическими веществами и жидким фтористым дейтерием при катализе трифторидом бора (см. [1], а также последующие статьи).

Описанный в литературе [2] способ получения DF, который состоит в восстановлении AgF газообразным дейтерием при повышенной температуре, не позволяет получить больших количеств DF. Примененный в нашей первой работе [1] способ получения больших количеств, обогащенного дейтерием фтористого водорода, состоявший в добавлении тяжелой воды к фтористому водороду и последующем ее удалении электролизом, обладал тем недостатком, что приводил к загрязнению фтористого дейтерия окисью фтора, являющейся сильным окислителем.

В настоящей работе описаны методы получения больших количеств фтористого водорода, обогащенного дейтерием *, и его изотопного анализа, а также аппаратура для приготовления растворов в жидком DF и методика проведения опытов по изотопному обмену в его среде.

Общий вид установки изображен на рис. 1. Все детали, которые подвергались действию DF (в том числе вентили), были изготовлены из монель-металла и фторопластов; исключением является медный сосуд *16* для получения DF. Часть установки, предназначенная для хранения и дозировки BF_3, была изготовлена из стекла. Прокладки и сальники изготовлялись из тефлона.

Фтористый дейтерий получали термическим разложением предварительно дейтерированного бифторида калия, KF·DF. Соответствующий метод получения не содержащего дейтерия фтористого водорода описан в литературе [3]. Перекристаллизованный и осушенный бифторид калия растворяли в тяжелой воде, отгоняли последнюю и подвергали предварительной осушке «утяжеленную» соль при 110—120° С. Очистку соли, изотопный обмен и сушку соли проводили в медной аппаратуре.

В сосуд *16* помещали «утяжеленный» бифторид, соединяли сосуд с медной крышкой и трубкой *14* при помощи двух фланцев *15*, скрепленных болтами, и откачивали систему через вентиль *13* при закрытом вентиле *12*. Высокотемпературная герметизация сосуда *16* достигалась при помощи показанного на рисунке конусного зажима. Заметное выделение DF начиналось при нагревании соли в вакууме до 450—500°; DF проходил через холодильник *17* и пробирку *18*, плотно набитую стружкой из тефлона, после чего поступал в приемный бачок *19*, охлаждаемый смесью сухого льда с ацетоном (—78°). Для того чтобы фтористый дейтерий не конденсировался в пробирке *18*, ее погружали в стакан с теплой водой. Практически полное разложение бифторида достигалось при 550—600° С. Из 2,4 *кг* соли получали 600—620 *г* DF.

В целях очистки DF от следов соли перегоняли его несколько раз через плотно набитые тефлоновой стружкой колонки *9* высотой 40 *см*. Перегонку проводили до тех пор, пока электропроводность при комнатной температуре не становилась равной $3—4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$. Ячейка для измерения электропроводности DF изображена на рис. 2. Корпус *1* и крышка *2* изготовлены из монель-металла. При помощи тефлоновых сальников *3* в ячейку введены две платиновые проволоки *4* с платиновыми электродами *5*, размером 1 × 2 *см*. Для сохранения постоянной емкости ячейки электроды были закреплены двумя пластинками *6* из тефлона.

Фтористый дейтерий сохраняли в сосуде *32*, снабженном сифоном и вентилем *11*.

Трифторид бора получали термическим разложением бифторида калия KBF_4 (в присутствии $BaCl_2$) в вакууме. Разложение проводили при 500—600° в медном сосуде *31* (рис. 1) с конусным зажимом. Получающийся трифторид бора охлаждали в холодильнике *1*, очищали от следов HF пропусканием газа через трубку *30* с KF, после чего перегоняли несколько раз в вакууме из ловушки *29* в ловушку *27* с целью освобож-

* В дальнейшем условно будем называть его фтористым дейтерием, DF.

дения от нелетучих примесей. Очищенный BF_3 собирали и хранили в большой стеклянной колбе *3*.

Все краны и шлифы в установке смазывали фторуглеродной вакуумной смазкой, устойчивой по отношению к HF и BF_3.

Для дозировки и отбора фтористого дейтерия служит центральная часть установки, изображенной на рис. 1. Все сосуды и пробирки для работы с DF, а также крышки к ним, были выточены из монель-металла. В тех случаях, когда нельзя было избежать спайки, пользовались медно-серебряным припоем.

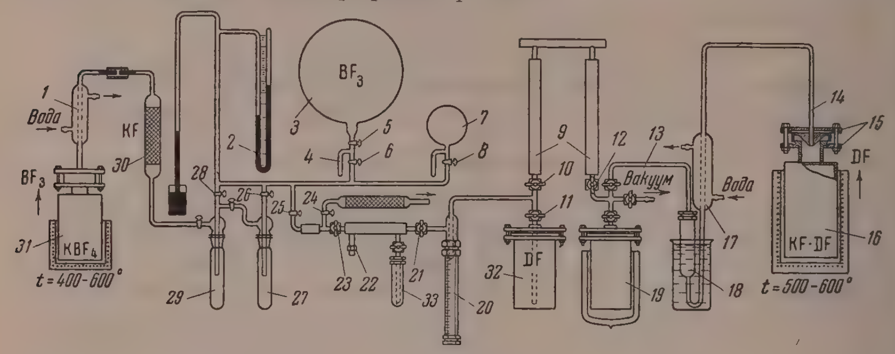


Рис. 1

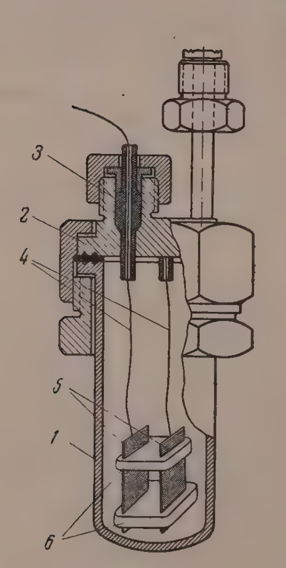


Рис. 2

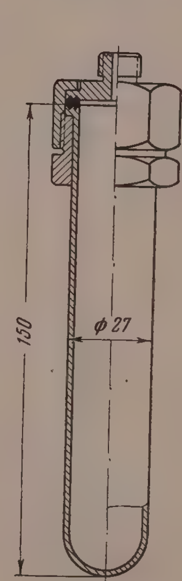


Рис. 3

К свободному штуцеру *22* с накидной гайкой присоединяли пробирку с вентилем, которая отдельно изображена на рис. 3 [4]. Откачивали часть установки до вентилей *10* и *11*, закрывали вентили *21* и *23*, осторожно приоткрывали вентиль *11* и сифонировали определенное количество DF из бачка *32* в прозрачную мерную пробирку *20*, изготовленную из политрифторхлорэтилена. После сифонирования закрывали вентиль *11*, открывали вентили *10* и *21* и, охлаждая пробирки (рис. 3), перегоняли в нее все количество DF из мерной пробирки *20*. Окончив перегонку, закрывали вентиль *21* и отсоединяли пробирку от штуцера *22*.

Дозировку и отбор BF_3 из колбы *3* производили следующим образом. Откачивали стеклянную часть установки через краны *25* и *24* до кранов *28* и *26*, после чего закрывали кран *25*; впускали через краны *5* и *6* в установку определенное количество BF_3 из сосуда *3*. Кран *8* в это время был открыт. При помощи манометра *2* измеряли давление BF_3 в системе. После отбора н... ного количества BF_3 закрывали краны *5* и *8*. Собирали BF_3 в отросток *4*, охлаждая последний жидким воздухом, после чего испаряли его при закрытом кране *6* и открытом кране *5* из отростка *4* в сосуд *3*. Количество

$_3$, оставшееся в мерной колбе *7*, легко можно вычислить, поскольку объем колбы и вление газа известны. Навеску BF_3 перегоняли из колбы *7* через кран *25* и вентиль в охлаждаемую жидким воздухом пробирку, присоединенную к штуцеру *22*.

Все сочленения осуществлялись при помощи штуцеров со взаимозаменяемыми кидными гайками, имеющими стандартную четвертьдюймовую резьбу [*4*].

Конструкция вентиля изображена на рис. 4. Корпус *1*, шток *2* и опорное кольцо *3* ли изготовлены из монель-металла, а сальник *4* — из тефлона. Остальные детали ли сделаны из латуни и стали. Этот вентиль обладает рядом преимуществ, имеющих щественное значение при работе с фтостым водородом. Во-первых, в процессе боты шток *2* не вращается, а поступатель- перемещается вверх и вниз, что достигется введением дополнительной резьбы в хней части штока, в которую ввинчивает- винт *5*, а также наличием шпонки *6*, перемещающейся вдоль вертикального паза кожухе *7* вентиля. Это способствует лучй герметизации вентиля и предохраняет лу и гнездо от быстрого износа. Во-втох, открытие и закрытие вентиля может ществляться при тонкой подаче штока. о достигается благодаря наличию двух зьб на нижней и верхней частях винта каждая из которых имеет разный шаг. орость подачи штока определяется разстью шагов. В-третьих, для изготовления тиля используется минимальное количтво коррозионно-устойчивого материала.

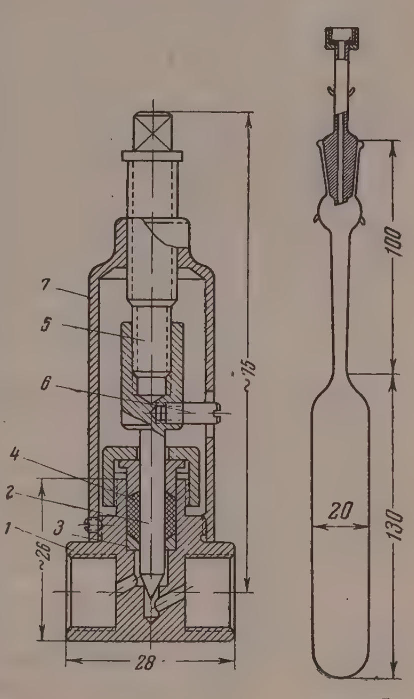


Рис. 4 Рис. 5

Специфической особенностью методики ляется то, что исследуемые растворы кидком HF постоянно находятся в непрочных металлических сосудах. В тех слух, когда необходимо было наблюдать ведение растворов в жидком HF с целью ановления их окраски или границ расримости исследуемых веществ, опыты оводили в прозрачных кварцевых ампук. Для этого к свободному штуцеру *22* с. 1) привинчивали штуцер с накидной кой, оканчивающийся шлифом из монельталла, к которому была пришлифована рцевая ампула (рис. 5). В ампулу вноли исследуемое вещество, смазывали шлиф руглеродной вакуумной смазкой и придиняли ее к установке. Затем конденсиали в нее, как описано выше, требуемое ичество HF и BF_3, после чего перепаивали пробирку в месте перетяжки. В отсутие воздуха и влаги кварцевые ампулы сохраняли прозрачность в течение нескольк часов и не подвергались сильному разрушению под действием HF.

Опыты по изотопному обмену проводили следующим образом. Вводили в пробир из монель-металла навеску вещества, присоединяли ее к свободному штуцеру *22* с. 1) и добавляли, как описано выше, требуемое количество DF и BF_3. При провеии быстро протекающих реакций существенно достаточно точно установить момент ала обмена при данной температуре. Это трудно сделать, если пробирка с раствов в начале опыта охлаждена жидким воздухом. В целях более точного отсчета наа реакции при приготовлении раствора использовали промежуточную пробирку (рис. 1), снабженную сифоном. Охлаждая эту пробирку охладительной смесью 78°), перегоняли в нее DF из мерной пробирки, после чего нагревали ее до заданной пературы и сифонировали DF в реакционную пробирку с навеской вещества. ем отсоединяли пробирку от установки, встряхивали ее для ускорения процесса творения вещества и помещали в термостат. Как показали специальные опыты, таком способе приготовления раствора начало обменной реакции можно фиксиать с точностью приблизительно ±30 сек. Дозировку DF ориентировочно осущеляли при помощи мерной пробирки *20* (рис. 1), а точный вес устанавливали взвешиием пробирки с веществом до и после приготовления раствора в DF. Отмечали тематуру и продолжительность опыта по обмену.

Отделение небольших количеств (~0,3 *г*) органических веществ от DF (15 *г*) после нчания опыта осуществляли различными способами в зависимости от свойств вества. В случае легколетучих веществ (бензол, толуол и т. д.) замораживали раствор обавляли к нему фтористый калий. При этом DF связывался в бифторид калия, ле чего органическое вещество отгоняли в вакууме в небольшую стеклянную проку. Для отделения трудколетучих веществ сначала отгоняли DF в вакууме, а затем

экстрагировали оставшееся вещество из пробирки подходящим растворителем. После отделения вещество тщательно очищали, проверяли константы (т. пл., т. кип., показатель преломления), сжигали в токе кислорода, очищали полученную от сожжения воду и при помощи капельного метода определяли содержание дейтерия в ней [5].

Концентрацию дейтерия в жидком DF устанавливали, проводя реакцию изотопного обмена с бензолом и определяя содержание дейтерия в бензоле после достижения изотопного равновесия. Бензол был выбран в связи с тем, что все атомы водорода в его молекулах равноценны и обменная реакция протекает достаточно быстро даже при комнатной температуре [1]. Для того чтобы пользоваться этим методом, необходимо было знать величину коэффициента распределения дейтерия α между C_6H_6 и HF. Прямой изотопный анализ нескольких образцов, использованных в прямых опытах при определении величины α, был выполнен при помощи двух независимых методов — содового и масс-спектрометрического. Первый из них состоял в изотопном анализе воды, полученной в результате взаимодействия между DF и N_2CO_3. Поскольку в реакцию вводили избыточное, по сравнению со стехиометрическим, количество безводной соды, изотопный состав полученной воды принимали равным изотопному составу H_2O. Аналогичный метод определения концентрации дейтерия в HCl был использован в работе Клита и Лангсета [6]. Другой способ состоял в изотопном масс-спектрометрическом анализе газообразного водорода, полученного в результате разложения навески DF избыточным количеством металлического калия. В пробирку из монель-металла вносили запаянную ампулу с металлическим калием и конденсировали в нее небольшое количество DF. При помощи монелевого битка, помещенного заранее в пробирку, разбивали ампулу с калием. Водород, образующийся в результате реакции DF с калием, впускали в предварительно эвакуированную колбу и отдельные образцы газа подвергали изотопному анализу при помощи масс-спектрометра. Попытки определить концентрацию дейтерия в DF путем взаимодействия его с такими веществами, как MgO, CuO и K_2CO_3, и последующего изотопного анализа полученной воды не имели успеха.

В результате опыта по обмену нам были известны концентрация дейтерия в воде от сожжения вещества после окончания опыта ($c_в$), а также навески растворителя ($P_р$) и растворенного вещества ($P_в$); кроме того, нам была известна концентрация дейтерия в растворителе до начала опыта ($C^0_в$). Зная коэффициент распределения дейтерия (α) между HF и исследуемым веществом, при помощи соответствующих формул [7] можно было установить число атомов водорода, вступивших в обмен в условиях опыта.

Выражаем благодарность проф. А. И. Шатенштейну за ценные советы.

ВЫВОДЫ

Описана методика получения чистого жидкого фтористого водорода, обогащенного дейтерием, и методика проведения опытов по изотопному обмену водорода с этим растворителем.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
29.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн, ДАН, 95, 297, 1954.
2. W. Claussen, J. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 1820, 1934
3. «Неорганические синтезы», т. I, Сборник под ред. Буза. Пер. с анг. ИИЛ, 1951 стр. 132.
4. А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, 15, 246, 1941.
5. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, Н. М. Дыхно, Е. Н. Звягинцева, Е. А. Израилевич, В. Р. Калиначенко и Е. А. Яковлева, Изотопный анализ воды, Изд-во АН СССР, 1954.
6. A. Klit, A. Langseth, Nature, 135, 956, 1935; Zs. phys. Chem., A176, 65 1936.
7. Я. М. Варшавский и В. Р. Калиначенко, Журн. физ. химии, 30 1376, 1956.

A METHOD FOR INVESTIGATING THE ISOTOPIC EXCHANGE REACTION IN A LIQUID DEUTERIUM FLUORIDE MEDIUM

Ya. M. Varshavskiĭ and *M. G. Lozhkina (Moscow)*

Summary

A description is given of a method for obtaining pure liquid hydrogen fluoride enriched with deuterium and of a procedure for hydrogen isotopic exchange studies in this solvent.

ПРИМЕНЕНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Н. Г. Алексеев, В. П. Григал, А. В. Козлова и В. А. Прохоров

При исследовании физико-химических процессов с использованием метода меченых атомов в ряде случаев работа значительно ускоряется, если применять радиоактивные изотопы одновременно нескольких элементов. В тех случаях, когда распад этих изотопов сопровождается γ-излучением, количественное определение каждого из них в смеси может быть произведено при помощи сцинтилляционного γ-спектрометра. По энергиям γ-линий спектра определяются изотопы, входящие в состав исследуемого препарата, а по числу зарегистрированных γ-квантов — активность каждого изотопа.

Ниже приводится описание спектрометрической установки и методики анализа смеси радиоактивных изотопов.

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА

Установка состояла из сцинтилляционного счетчика с одним кристаллом, усилителя, одноканального амплитудного анализатора, счетного устройства и выпрямителей с электронной стабилизацией.

В сцинтилляционном счетчике был применен фотоумножитель типа ФЭУ-С. На рис. 1 приведена схема включения фотоумножителя. Потенциометрами P_1, P_2, P_3 и P_4 подбирались такие величины напряжений на фокусирующих кольцах, диафрагме, первом и втором динодах фотоумножителя, при которых разрешающая способность спектрометра была максимальной и составляла 8—11%. Общее напряжение на фотоумножителе устанавливалось таким, чтобы максимальные импульсы на выходе фотоумножителя не превышали одного вольта, что обеспечивало работу на линейной части характеристики фотоумножителя. В качестве сцинтиллятора использовался кристалл NaJ(Tl) цилиндрической формы диаметром 30 *мм* и высотой 10 *мм*. Между кристаллом и исследуемым источником помещался алюминиевый экран, имевший такую толщину, что в совокупности со стенками упаковок источника и кристалла отсекал β-излучение изотопов. Поскольку исследовавшиеся образцы имели значительную активность (порядка 1m Cu), для повышения разрешающей способности спектрометра проводилось коллимирование потока γ-квантов от источника. Коллимационная система состояла из свинцовых блоков цилиндрической формы диаметром 90 *мм* и общей высотой 150 *мм*. Вдоль центральной оси блоков проходил канал диаметром 4,7 *мм*. Источник помещался на расстоянии 220 *мм* от кристалла.

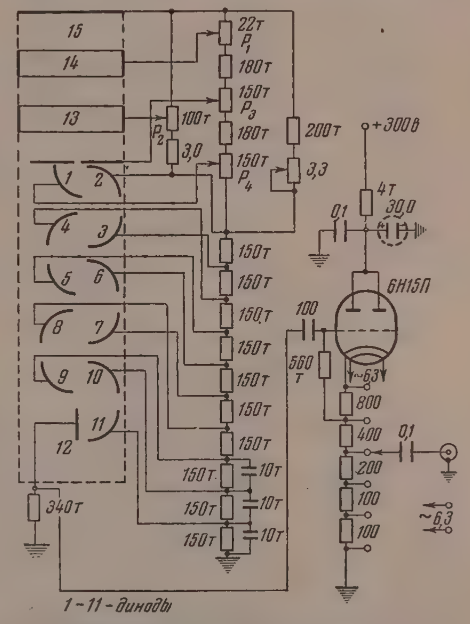


Рис. 1. Схема включения фотоумножителя: *1 — 11* — диноды; *12*—коллектор; *13—14*—фокусирующие электроды; *15*—фотокатод

Для усиления импульсов, поступающих с фотоумножителя, применялся широкополосный линейный усилитель с коэффициентом усиления 100 и максимальной амплитудой неискаженного импульса на выходе — 100 V. Исследование распределения импульсов по амплитудам производилось одноканальным дифференциальным анализа-

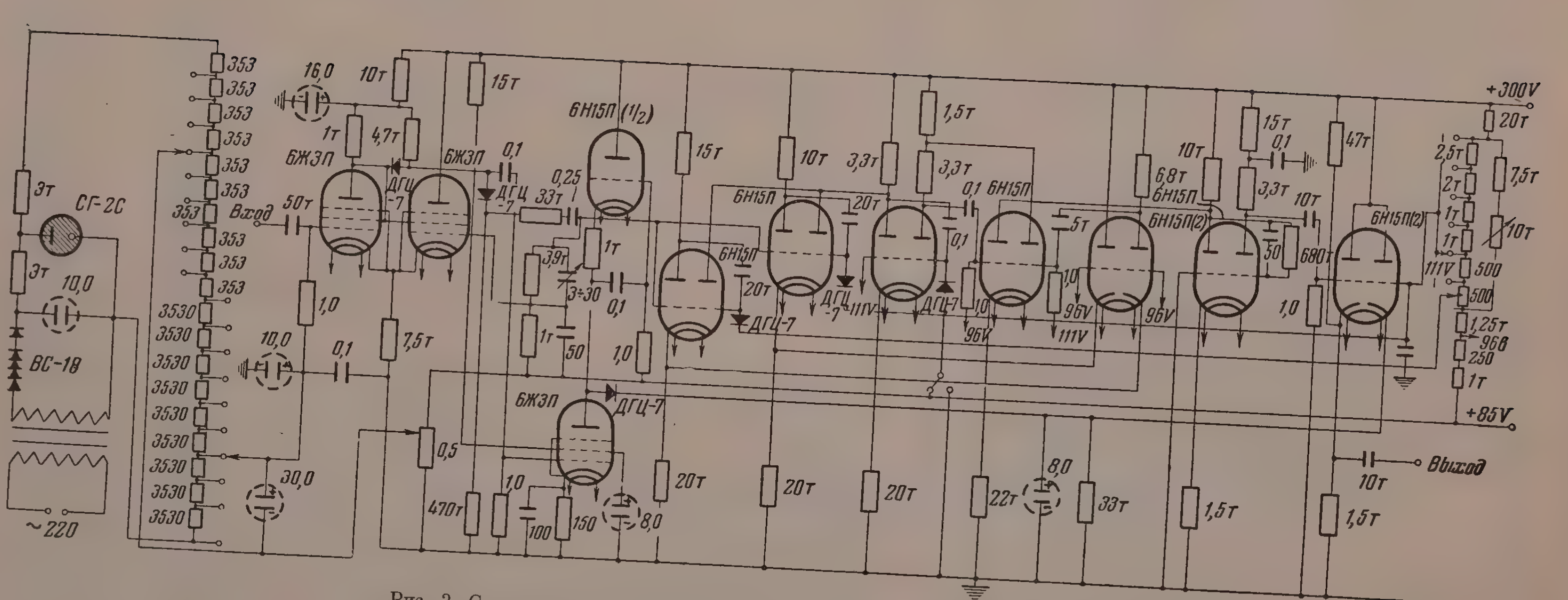


Рис. 2. Схема одноканального дифференциального анализатора импульсов

тором, выполненным по схеме [1]. Во избежание трудностей, связанных с отсчетом напряжения по вольтметру при перемещении окна анализатора от 0 до 100 V, в схему анализатора был добавлен делитель напряжения, позволяющий изменять смещение на входе анализатора ступенями через 1 V в диапазоне от 0 до 100 V. Полная схема анализатора приведена на рис. 2.

При измерениях ширина окна анализатора устанавливалась в 2 V. Перемещение окна по спектру производилось через 1 V в пределах от нуля до максимальной величины импульсов. В качестве счетного устройства на выход анализатора подключалась установка ПС-64. Питание спектрометра производилось от сети через феррорезонансный стабилизатор. Кенотронные выпрямители для питания анодов ламп и фотоумножителя имели электронную стабилизацию.

Калибровка спектрометра. Состав γ-излучения препаратов определялся по величине и положению фотопиков на спектре.

Калибровка спектрометра по энергиям заключалась в определении соотношения между энергией γ-кванта, вызвавшего сцинтилляцию в кристалле, и амплитудой импульса, зафиксированного анализатором. Для калибровки снимались спектры чистых изотопов и наносились на общий график (рис. 3). Максимумы кривых, имеющие место при определенных значениях амплитуд импульсов, соответствовали известным энергиям γ-излучений изотопов. По отношению разности энергий γ-излучений изотопов в keV к разности амплитуд импульсов в вольтах определялась величина энергии в keV, соответствующая одному вольту напряжения.

Рассчитанная таким образом цена деления спектрометра составляла 25,7 keV на 1 V напряжения смещения.

Для количественного исследования спектров определялась эффективность сцинтилляционного счетчика, которая представляет собой отношение числа γ-квантов, образующих фотопик, к общему числу γ-квантов соответствующей энергии, испускаемых исследуемым препаратом. Эффективность сцинтилляционного счетчика определяется геометрическим фактором установки и эффективностью кристалла. Геометрический фактор зависит от величины телесного угла, в котором заключаются γ-кванты, падающие на кристалл, и численно показывает, какая часть γ-квантов, испускаемых источником, попадает на кристалл.

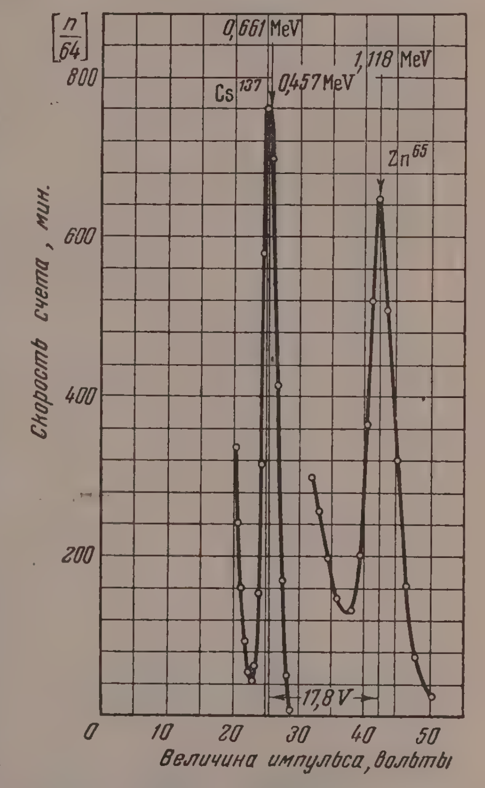


Рис. 3. Спектры γ-излучения Cs^{137} и Zn^{65}

Эффективность кристалла определяется отношением числа γ-квантов, образующих фотопик, к числу γ-квантов соответствующей энергии, падающих на кристалл. Если K_1 — геометрический фактор, а K_2 — эффективность кристалла, то эффективность сцинтилляционного счетчика $K = K_1K_2$. Геометрический фактор установки рассчитывался по геометрическим размерам счетчика и коллимационной системы и получился равным $4{,}3 \cdot 10^{-5}$. Для определения эффективности кристалла снимались спектры препаратов, изготовленных из чистых изотопов с известной схемой распада [2].

Активность препаратов определялась по абсолютному β-счету или вычислялась по мощности дозы, создаваемой γ-излучением препарата [3]. По активности изотопа и схеме его распада определялось число γ-квантов, испускаемых препаратом.

Определение эффективности кристалла производилось двумя методами. Первый метод состоял в измерении поглощения γ-лучей в кристалле, аналогичном рабочему кристаллу [4]. На пути коллимированного пучка излучений между источником и кристаллом счетчика помещался дополнительный кристалл, одинаковый с рабочим кристаллом. Часть γ-квантов поглощалась дополнительным кристаллом, и размеры фотопика на спектре уменьшались. Отношение числа γ-квантов, падающих на кристалл счетчика в первом и втором случае, будет равно отношению площадей фотопиков и, следовательно, $Sd/S = e^{-xd}$, где S_d — площадь фотопика на спектре при наличии

дополнительного кристалла; S — площадь фотопика без дополнительного кристалла; χ — коэффициент поглощения излучения в веществе кристалла, d — толщина дополнительного кристалла.

Тогда эффективность K_2 кристалла счетчика толщиной d будет

$$K_2 = 1 - e^{-\chi d} = 1 - \frac{S_d}{S}.$$

Таким способом была определена эффективность кристалла для диапазона энергий от 0,077 до 0,5 MeV. Этот метод определения эффективности оказался простым,

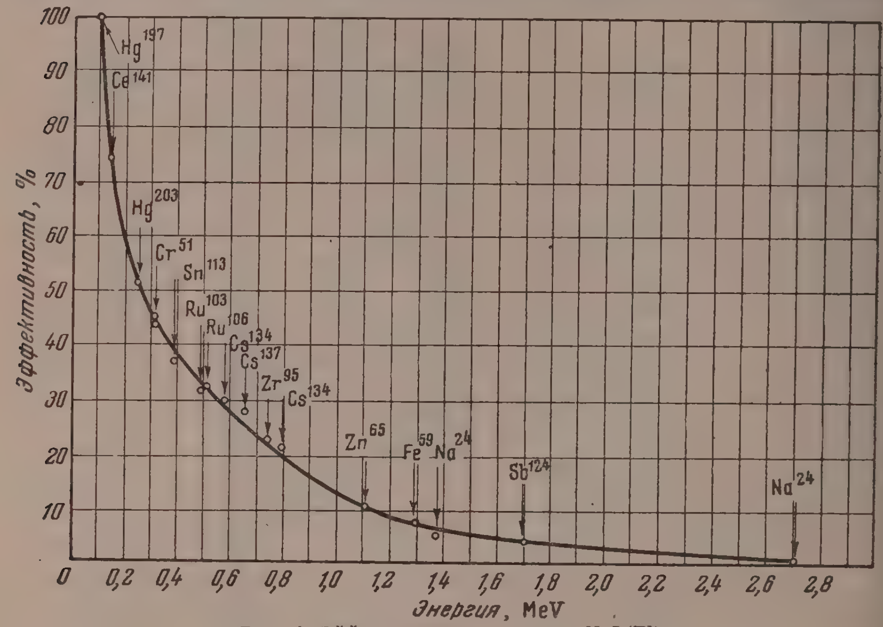


Рис. 4. Эффективность кристалла NaJ (Tl)

достаточно точным и не требующим знания абсолютной активности препаратов, используемых для калибровки. Однако он пригоден только в ограниченном диапазоне энергий, так как при больших энергиях поглощение в кристалле быстро уменьшается а комптоновское излучение из дополнительного кристалла приводит к размытию фотопика.

Эффективность сцинтилляционного счетчика для γ-квантов с энергией более 0,4÷÷0,5 MeV определялась по числу γ-квантов, испускаемых препаратом известной активности, и числу γ-квантов, образующих соответствующий фотопик на спектре. По эффективности сцинтилляционного счетчика и геометрическому фактору установки определялась эффективность кристалла. Таким способом была определена эффективность кристалла по изотопам Cs^{134}, Cs^{137}, Zr^{95}, Zn^{65}, Fe^{59}, Na^{24}, Sb^{124}. При некоторых значениях энергии эффективность кристалла измерялась обоими методами. Полученные значения хорошо совпадали. Кривая эффективности кристалла NaJ(Tl) в диапазоне энергий до 2,7 MeV представлена на рис. 4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ИЗОТОПОВ ПО СПЕКТРУ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Если спектр изотопа состоит из монохроматического γ-излучения, то по площади фотопика и эффективности счетчика можно определить число γ-квантов, испускаемых препаратом. По числу γ-квантов и квантовому выходу изотопа определяется активность препарата. Количественное определение изотопов со сложной схемой распада производится по фотопику, соответствующему γ-линии максимальной энергии, и по квантовому выходу для нее. Спектр смеси изотопов без большой ошибки можно рассматривать как сумму спектров изотопов, входящих в смесь. Для определения активности отдельных изотопов общий спектр разлагается на отдельные составляющие путем последовательного вычитания из него спектров отдельных изотопов, начиная с изотопа, имеющего γ-линию с максимальной энергией. Форма линии спектра каждого из изотопов, входящих в смесь, находилась заранее, путем снятия спектра γ-излучения чистого изотопа. Активность каждой отдельной компоненты определялась по изложенной выше методике.

Если фотопики, принадлежащие различным изотопам на спектре, не накладывают друг на друга и если зарегистрированный на спектре фон от комптоновского излучения невелик, ошибка при определении изотопного состава смеси не превышает ±10%. В качестве примера количественного определения радиоизотопов приведен анализ смеси, состоящей из трех изотопов (рис. 5); имеющиеся на спектре фотопики соответствуют энергиям 0,4 MeV (Sn^{113}), 0,74 (Zr^{95}) и 1,12 MeV (Zn^{65}). Активность каждого изотопа в отдельности определялась заранее по мощности дозы при помощи ионизационной камеры и по абсолютному β-счету.

Состав смеси	Активность изотопов в mCu	Активности изотопов в смеси, определенные спектрометрическим методом, в mCu
Zr^{95}	1,50	1,40
Zn^{65}	2,30	2,45
Sn^{113}	0,37	0,35

Анализ смесей проводился по описанной выше методике. В таблице приведены данные по активности изотопов, входящих в состав смеси, определенные при помощи ионизационной камеры или по абсолютному β-счету и спектрометрически. Как видно из таблицы, величины активности изотопов, определенные тем и другим методом, совпадали с точностью ±7%.

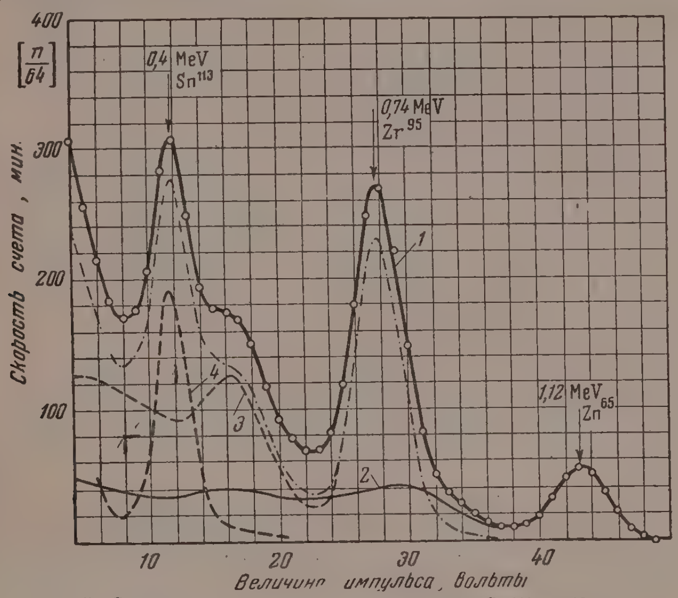


Рис. 5. Спектр γ-излучения смеси изотопов Sn^{113}, Zr^{95}, Zn^{65}. *1* — спектр смеси Zn^{65}, Zr^{95} и Sn^{113}; *2* — спектр изотопа Zn^{65}; *3* — спектр изотопа Zr^{95}; *4* — спектр изотопа Sn^{113}

Описанный метод анализа смесей радиоактивных изотопов применялся как при работе с мечеными атомами, так и в других случаях, когда требовалось количественно определить изотопный состав смесей γ-излучателей.

Поступила
25.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. M. Farley, Journ. Sci. Instr., 31, № 7, 1954.
2. Ан. Н. Несмеянов, А. В. Лапицкий, Н. П. Руденко, Получение радиоактивных изотопов, М., 1954.
3. К. К. Аглинцев, Основы дозиметрии ионизирующих излучений, 1954.
4. B. Aström, Arkiv för Fysik, 7, № 3, 247, 1954.

APPLICATION OF THE SCINTILLATION SPECTROMETER IN PHISICO-CHEMICAL STUDIES

N. G. Alekseev, V. P. Grigal, A. V. Kozlova, V. A. Prokhorov (Moscow)

Summary

The isotope composition of a mixture of γ-emitters may be determined with the aid of a scintillation spectrometer. This paper describes a spectrometer set-up with a single crystal of NaJ (Fl) and presents a method for calibration and measurement permitting determination of the composition of the mixture with an accuracy of 5÷10%.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ТРУДАХ А. С. САВЕЛЬЕВА

Е. А. Будрейко

Александр Степанович Савельев (1820—1860) был известным ученым середины XIX в., труды которого по электрохимии способствовали развитию правильных взглядов на явления поляризации электродов и электропроводность растворов электролитов.

Работы А. С. Савельева в области изучения процессов поляризации в последнее время освещались в нашей литературе [1—3]. Исследования же его по электропроводности растворов еще не нашли должного отражения. Между тем эти исследования представляют исторический и научный интерес.

В настоящей статье мы рассмотрим работы А. С. Савельева в области электропроводности водных растворов.

Вопросу изучения электропроводности растворов электролитов А. С. Савельев посвятил докторскую диссертацию «О гальванической проводимости жидкостей» [4], явившуюся результатом исследований, проведенных им в 1845—1846 гг.

В первой части этой работы автор критически рассмотрел исследования многих ученых того времени по электропроводности растворов; вторая, экспериментальная часть, посвящена изучению электропроводности серной кислоты. Тот факт, что А. С. Савельев занялся исследованием электропроводности именно серной кислоты,— не был случайным, так как «это,— по его мнению,— имело прямое применение к наивыгоднейшему устройству гальванических батарей».

Данные де-ля-Рива, Ленца, Беккереля, Маттеуччи по проводимости серной кислоты А. С. Савельев сопоставлял со своими.

Многие ученые того времени подходили к изучению электропроводности водных растворов, связывая ее изменение с влиянием формы, длины, сечения сосудов и т. д. Такой метод исследования электропроводности, способствуя накоплению некоторого фактического материала, не давал возможности ученым выяснить сущность явления электропроводности, ибо не концентрировал внимания на вопросе о состоянии растворенных веществ.

Хотя А. С. Савельев и считал, что электропроводность растворов зависит от формы, длины и т. д. сосуда, он, однако, стремился, в первую очередь, понять, как зависит электропроводность раствора электролита от его способности к распадению на заряженные частички, ионы. В связи с этим он исследовал главным образом влияние на величину электропроводности разбавления раствора водой, повышения температуры и т. д.

Рассмотрим кратко методику исследования электропроводности серной кислоты, которую применял А. С. Савельев.

Для измерения электропроводности А. С. Савельев использовал агометр Якоби *, гальванометр, батареи Даниэля, сосуд, куда наливалась серная кислота для измерения ее электропроводности. Электродами служили цинковые амальгамированные пластинки. Перед измерением электропроводности устанавливалась желаемая температура раствора. Числовые значения сопротивления жидкости А. С. Савельев измерял количеством витков агометра, для чего им была выведена следующая формула:

$$x = a' - a - \frac{F'}{F' - F}\left[(a' - a) - (a''' - a'')\right],$$

где x — сопротивление столба жидкости определенной длины;

F' и F — силы тока, соответствующие двум параллельным измерениям; a — показания агометра для силы тока F при измерении с включенным раствором кислоты; a' — показания агометра для той же силы тока F с отключенным раствором; a'' и a'''— соответствующие показания агометра для силы тока F_1.

---

* Агометр состоял из мраморного цилиндра с намотанной на его поверхности нейзильберовой или платиновой проволокой. Каждый оборот проволоки соответствовал определенному сопротивлению. Подключая в цепь определенное число витков проволоки агометра, можно было менять в ней сопротивление.

Достоин внимания тот факт, что А. С. Савельев, используя далекую от совершенства лабораторную технику своего времени, в основном правильно нашел ход изменения электропроводности серной кислоты с ростом ее концентрации.

Так, им было установлено, что электропроводность серной кислоты достигает максимума при концентрации, близкой к 30%. Это соответствует и современным данным для удельной электропроводности. А. С. Савельев так описывает измерение электпроводности с ростом концентрации: «Начиная с самого слабого раствора (уд. в.= 1,003) сопротивление, с увеличением концентрации уменьшается до концентрации, которой уд. в.= 1,215, сначала весьма быстро, затем медленнее от удельного веса 1,215, при котором кислота оказывает наибольшую проводимость, сопротивление снова увеличивается, сначала очень медленно до удельного веса 1,4 затем с большей, вырастающей, быстротою».

Если сравнить эти данные с величинами удельной электропроводности, то можно убедиться в том, что А. С. Савельев дал верную картину не только хода изменения электропроводности серной кислоты, но и скорость ее изменения с концентрацией.

Перейдем к выводам, которые были сделаны А. С. Савельевым после рассмотрения результатов своих опытов. Он отмечает, что прохождение тока всегда связано с «разложением» молекул электролита на части — ионы. Поэтому «все те обстоятельства, которые препятствуют разложению, должны также ослаблять и проводимость, и, обратно, все обстоятельства, облегчающие разложение, должны увеличивать и проводимость». Обстоятельствами, облегчающими разложение растворенных веществ, А. С. Савельев справедливо считал увеличение температуры и разбавление раствора водой. Он полагал, что с повышением температуры частицы жидкости делаются подвижнее, сцепление и сила сродства между их элементами (ионами) уменьшаются, а это облегчает «разложение», увеличивая электропроводность. В этом же направлении действует и разбавление электролитов водой, ибо «проводимость жидкостей, как мы сказали, должна увеличиваться вместе с удобоподвижностью частиц их; если жидкое тело представляет массу не совершенно жидкую, но вязкую, подобно сиропу, то проводимость ее должна быть совершенно ничтожна или весьма незначительна».

Исходя из этих соображений, А. С. Савельев дал объяснение полученному им максимуму электропроводности для раствора серной кислоты. Он считал, что рост электропроводности при разбавлении водой обусловливается увеличением числа распадающихся молекул кислоты. Проводимость по этой причине растет до определенной величины — максимума электропроводности. Дальнейшее же прибавление воды, по А. С. Савельеву, оказывает отрицательное влияние на электропроводность, так как сказывается худшая проводимость частиц воды.

Будучи убежденным в том, что электропроводность растворов всегда связана с распадением молекул электролита на заряженные частички, ионы, А. С. Савельев распространяет эту свою идею и на прохождение через раствор слабых токов. Он не был согласен с Фарадеем, утверждавшим, что для прохождения слабых токов должны существовать какие-то свои законы, сходные с законами для протекания тока через металлы.

«Фарадей, а за ним и некоторые другие физики, не принимают,— писал А. С. Савельев,— связи между этими двумя процессами, полагая, что слабые токи могут проходить через жидкость, не разлагая ее, и что, следовательно, проводимость жидкостей при слабых токах нисколько не отличается от проводимости твердых тел».

Лучшим доказательством разложения электролитов при прохождении слабых токов А. С. Савельев считает поляризацию электродов, которая всегда обнаруживается при этом.

Вопреки взгляду Фарадея, А. С. Савельев принимает, что прохождение тока через раствор всегда сопровождается разложением, ибо электропроводность жидкостей происходит только вследствие их «разложения», с которым она неразрывно связана.

«Разложение» жидкости при прохождении тока, по А. С. Савельеву, такое же естественное явление, как нагревание проволоки и приобретение ею электромагнитных свойств при тех же условиях.

Сознавая, что фактический материал по электропроводности еще очень мал для окончательного решения вопроса о проводимости растворов, А. С. Савельев правильно предвидел дальнейшие пути развития электрохимии в этой области. Исследователям еще предстоит, по его мнению, решить, в какой связи находится сопротивление с химическим составом жидкостей, с силою химического сродства разнородных атомов, составляющих его, как объяснить изменения сопротивлений при смешении растворенных тел; предстоит определить влияние температуры на электропроводность.

«Нам остается желать,— писал А. С. Савельев в заключение своей работы,— в будущем более точных и обширных исследований и тогда связь сопротивления с химическим составом, теплопроводностью и другими молекулярными свойствами откроется, вероятно, сама собою».

Работа А. С. Савельева по электропроводности жидкостей была высоко оценена современниками [5].

В 1855 г. по рекомендации Э. Х. Ленца и Б. С. Якоби А. С. Савельев за свою работу был удостоен Демидовской премии [6].

Таким образом указание А. С. Савельева на то, что электропроводность раствора,

электролита зависит от обстоятельств облегчающих распадение его молекул на ионы, (например, повышение температуры, разбавление водой) дает право считать его одним из предшественников Аррениуса.

А. С. Савельев показал также, что прохождение слабых токов через раствор электролита подчиняется законам электролиза Фарадея.

Поступила
14.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 22, 355, 1953.
2. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии, 28, 1701, 1954.
3. И. И. Искольдский, Природа, № 1, 79, 1950.
4. А. Савельев, О гальванической проводимости жидкостей, Казань, 1853.
5. «Отечественные записки», т. 92, отд. 3, 30, 1854.
6. Двадцать четвертое присуждение учрежденных П. Н. Демидовым наград, СПБ, 1855, стр. 86.

АКТИВАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ ИНДИГО-КАРМИНА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Л. А. Николаев

В литературе описано довольно много так называемых «моделей» ферментов, т. е. веществ более или менее совершенно воспроизводящих отдельные характерные особенности действия биокатализаторов.

Со времени известных работ Бредига [1], сопоставившего каталитические свойства солей металлов со свойствами ферментов, и Варбурга [2], изучившего «угольные модели», были исследованы модельные системы, более сходные с ферментами по своей химической природе, а потому представляющие более благодарный материал для суждения о причинах высокой активности и избирательности самих ферментов.

Классические исследования Лангенбека [3] над моделями активной группы карбоксилазы являются в этом смысле характерным примером.

Работы Бредига, Герстнера и Ланга [4] над так называемыми «фазер-катализаторами» показали, что производные целлюлозы, содержащие аминогруппу, обладают карбоксилазной активностью и способны катализировать образование нитрила миндальной кислоты. В этой модели роль аналога активной группы играет аминогруппа.

Поглощение кислорода раствором сероводорода при 17,0° С. Концентрация сероводорода 0,025 *М*. *1* — раствор сероводорода без красителя, 20 *мл*; *2* — тот же раствор + 5 *мг* красителя в 5 *мл* воды; *3* — тот же раствор + 0,2 *г* целлюлозы. На оси ординат (V_{O_2}) число *см*^{3} поглощенного кислорода, на оси абсцисс — время в минутах

Мы не будем останавливаться здесь на перечислении довольно большого числа моделей металлосодержащих ферментов [5], как правило, представляющих или адсорбированный ион металла, или комплексное соединение, действующее в гомогенной среде. Важно подчеркнуть, что если в этой группе и встречаются случаи адсорбционной активации (гемин на угле, ион железа на угле), то таких примеров почти нет среди моделей ферментов, не содержащих металла.

Строение фазер-катализаторов таково, что в них трудно провести границу между носителем и активной группой, в то время как различие это вполне четко у многих ферментов и, в частности, у дегидраз.

В данном сообщении описывается модель дегидразы, в которой активная группа имитируется красителем, способным превращаться в лейко-форму, а роль носителя выполняет целлюлоза.

Катализ в присутствии красителя осуществляется в том случае, если подходящий донор водорода легко отдает водород красителю, а сам по себе окисляется сравнительно медленно. Таков, например, описанный в литературе случай окисления пирокатехина метиленовой синью [6].

Однако по отношению к органическим веществам сделать какие-либо прогнозы, касающиеся активности того или иного красителя на основании его редокс-потенциала, в большинстве случаев очень трудно или невозможно, поскольку органические доноры водорода часто не дают равновесных потенциалов (см., например, [7]).

Мы установили, что индиго-кармин является хорошим катализатором реакции окисления сероводорода.

Реакция исследовалась волюмометрическим методом в термостате при 17° ± 0,02°. На рисунке показаны кривые поглощения кислорода воздуха раствором сероводорода без красителя и в присутствии красителя (кривые *1* и *2*).

Наиболее интересной особенностью этой реакции оказалась возможность значительной активации дегидразной функции индиго-кармина посредством адсорбции его на целлюлозе. На рисунке (кривая *3*) показана активность красителя в растворе, в который введено немного (0,2 *г* на 20 *мл* раствора) целлюлозы.

Активностью обладает не только химически чистая целлюлоза, но и вата, и даже фильтровальная бумага.

При длительном действии этой модели краситель претерпевает необратимые изменения и превращается в неокрашенный продукт.

Наблюдение над активирующим действием целлюлозы на реакцию переноса водорода, конечно, должны были привести к попытке выяснить, в какой мере это действие связано с углеводной природой носителя.

Мы испытали в качестве носителя крахмал в виде клейстера и в виде порошка, непосредственно перед началом реакции вводимого в раствор и обнаружили, что и эти вещества являются хорошими активаторами для индиго-кармина.

Таким образом углеводная природа носителя является в этом случае фактором, определяющим активирующее действие. Известное в химии крашения «сродство» между красителями группы индиго с волокнами ткани есть, по-видимому, фактор, влияющий и на каталитические свойства красителя.

Вполне вероятно также, что отдельные структурные компоненты клетки, не являющиеся белками, способны выполнять функции активаторов в процессах метаболизма, связанных с переносом водорода.

Поступила
12.XI.1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bredig, Phys. Zs. 32, 7, 1900; Inorganic Ferments Colloidal Chemistry, vol. II, New York, 1928.
2. O. Warburg, Biochem. Zs. 119, 134, 1921, O. Narburg u. N. Brefeld, Biochem, Zs —145, 461, 1924.
3. W. Langenbeck, Ergebn. Enzymforsch. 2, 314, 1933.
4. G. Bredig, F. Gerstner, H. Lang, Biochem. Zs., 282, 88, 1935, cm. G. Schwab, F. Rost, Handbuch der Katalyse, Wien, B 3, S. 567, 1941.
5. Л. А. Николаев, Журн. физ. химии; 25, 712, 1951; Н. И. Кобозев, Acta Phys. Chem. USSR, 21, 289, 1946.
6. A. Ghose, S. Bhattacharya, Sci a. Culture, 19, 513, 1954, РЖХИМ 13622 1955.
7. Л. Михаэлис. Окислительно-восстановительные потенциалы, ОНТИ, 1936 стр. 148.

О ЧАСТНОМ СЛУЧАЕ СВЯЗИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ВЕЛИЧИНАМИ

В. А. Тулупов

Пусть протекает эндотермическая реакция вида $A \to C$ с энергией активации E, обственно активационным барьером E_0 и теплотой реакции Q.

В координатах энергия — путь реакции превращение A в C выразится сплошной кривой рисунка.

В соответствии с рисунком будем рассматривать образование C происходящим также через промежуточную точку B. Тогда, если ΔH_A, ΔH_B и ΔH_C — теплоты образования A, B и C из элементов, можно написать

$$\Delta H_C = Q + \Delta H_A \tag{1}$$

и

$$\Delta H_C = \Delta H_B - E_0. \tag{2}$$

Отсюда следует, что

$$Q + \Delta H_A = \Delta H_B - E_0,$$

или

$$E_0 = \Delta H_B - \Delta H_A - |Q|. \tag{3}$$

Так как ΔH_A и ΔH_B имеют определенные значения, то из (3) вытекает, что при $Q = 0$ $E_0 = E$ и имеет максимальное значение. Если помимо реакции $A \to C$ образование C возможно также за счет реакций $A_1 \to C$, $A_2 \to C$, $A_3 \to C$ и т. д., то для каждой из них можно написать уравнения (см. пунктирные кривые на рисунке), аналогичные (1) и (2), т. е. имеем

$$\Delta H_C = Q_1 + \Delta H_{A_1}; \tag{1$_1$}$$

$$\Delta H_C = \Delta H_{B_1} - E_{01}; \tag{2$_1$}$$

$$\Delta H_C = Q_2 + \Delta H_{A_2}; \tag{1$_2$}$$

$$\Delta H_C = \Delta H_{B_2} - E_{02}; \tag{2$_2$}$$

$$\Delta H_C = Q_3 + \Delta H_{A_3}; \tag{1$_3$}$$

$$\Delta H_C = \Delta H_{B_3} - E_{03}; \tag{2$_3$}$$

$$\Delta H_C = Q_n + \Delta H_{A_n}; \tag{1$_n$}$$

$$\Delta H_C = \Delta H_{B_n} - E_{0n}, \tag{2$_n$}$$

где Q_i — теплота i-той реакции, ΔH_{A_i} и ΔH_{B_i} — теплоты образования веществ A_i и B_i, а E_{0i} — энергетический барьер реакции.

Из соотношений (1_i) и (2_i) вытекает, что

$$E_0 - E_{0i} = \Delta H_B - \Delta H_{B_i}. \tag{4}$$

Используем (4) для вывода зависимости, связывающей активационные барьеры реакций $A_1 \to C$; $A_2 \to C$; $A_3 \to C$; ...; $A_n \to C$ с теплотой образования веществ A_i.

Поскольку $\Delta H_B = E + \Delta H_A$ и $\Delta H_{B_i} = E_i + \Delta H_{A_i}$ (рисунок), то

$$\Delta H_B - \Delta H_{B_i} = (E - E_i) + (\Delta H_A - \Delta H_{A_i}). \tag{4'}$$

Подставив из (4′) значение $\Delta H_B - \Delta H_{B_i}$ в (4), найдем

$$E_0 - E_{0i} = (E - E_i) + (\Delta H_A - \Delta H_{A_i}). \tag{4''}$$

Равенство (4′′) дает непосредственную связь энергий активации прямых $A_1 \to C$; $A_2 \to C$; $A_3 \to C$ и т. д. и обратных $C \to A_1$; $C \to A_2$; $C \to A_3$ и т. д. реакций, поскольку входящая в (4″) величина $(E_0 - E_0 i)$ является не только разностью активационных барьеров прямых реакций, но и разностью энергий активации обратных реакций. Следовательно, для рассматриваемого типа превращений равенство (4′′) означает, что разность энергий активации обратных реакций больше разности энергий активации прямых реакций на величину разницы стандартных теплот образования исходных веществ прямой реакции. Рассмотрим один частный случай.

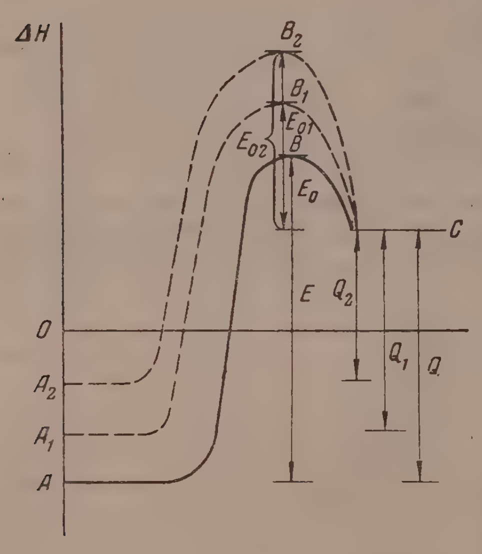
Положим, что $E - E_i = 0$ или $E = E_i$. Тогда из (4″) получим зависимость

$$E_0 - E_{0i} = \Delta H_A - \Delta H_{A_i}. \tag{5}$$

В случае экзотермических реакций в равенствах (3), (4) и (5) E_0 заменяется на E при этом смысл указанных уравнений не теряется.

При протекании реакций более высокого порядка в равенствах (3) и (5) необходимо провести суммирование соответствующих теплот.

Когда процесс протекает через несколько стадий, т. е. если мыслимо, например, образование C из A_1 через промежуточные стадии A_1', A_1'', A_1''' и т. д. $A_1 \to A_1' \to \to A_1'' \to A_3''' \to C$, то, очевидно, при этом энергия активации реакции в целом будет определяться элементарным актом требующим для его осуществления наибольшее количество энергии. Выделяя их в каждой из ряда сходных реакций, можно получить равенства, аналогичные (4) и (5).



Допущение, что $E - E_i = 0$ в сущности означает следующее.

Если вещество C может быть получено рядом превращений $A_1 \to C$; $A_2 \to C$; $A_3 \to C$; . . . ; $A_n \to C$, то энергия активации получения C во всех реакциях будет одинакова. Другими словами, энергия активации процесса превращения в некоторых случаях не зависит от пути, по которому этот процесс совершается. Это иллюстрируется рисунком.

Физический смысл указанного допущения может быть понят на основе идеи о существовании переходного комплекса. Действительно, допустим, что образованию C предшествует переходный комплекс B. Пусть теплота его образования, отсчитанная от нуля (см. рисунок), равна ΔH_{B_0}. Тогда вследствие независимости теплоты образования вещества от способа его получения (закон Гесса) при получении B из A, A_1, A_2, A_3, . . . , A_i в каждом отдельном случае на образование B необходимо затратить энергию ΔH_B, ΔH_{B_1}, ΔH_{B_2}, ΔH_{B_3}, . . . , ΔH_{B_i}, равную ΔH_{B_0}. Однако поскольку положение A_i меняется относительно начала отсчета, то на соответственную величину перемещается и точка B. Происходит параллельный перенос на величину ΔH_{A_i} точек B_i и A_i, расстояние между которыми равно ΔH_{B_0} (рисунок). В результате этого активационный барьер E_{0i} также изменяется на ΔH_{A_i} и при $|\Delta H_{A_i}|$, равном $(\Delta H_C + E_0)$, активационный барьер в принципе равен нулю.

Изложенные соображения имеют следующую механическую аналогию. Предположим, что груз весом P требуется поднять на высоту h одного этажа. Очевидно, если груз перемещается по одному пути и при прочих равных условиях, то независимо от того, с какого этажа (1, 2, 3,..., i-го) груз поднимается, затрачивается одна и та же работа, хотя потенциальная энергия поднятого груза ihP будет тем больше, чем больше i, т. е. чем выше этаж.

Покажем на некоторых примерах, что при получении одного вещества различными путями возможно равенство энергий активации реакций его получения.

Известно, что циклопентадиен может быть получен из пиперилена [1], циклопентана [2] и циклопентена [3] по схемам:

а) $CH_2 = CH — CH = C\ H — CH_3$ —H_2→

б) $CH_2 — CH_2$ / | | / CH_2 CH_2 / \ / / CH_2 —$2H_2$→ $CH — CH$ / ‖ ‖ / CH CH / \ / / CH_2

в) $CH_2 — CH$ / | ‖ / CH_2 CH / \ / / CH_2 —H_2→

Установлено, что энергия активации образования циклопентадиена по схеме а) [1] равна 59,1 *ккал/моль*, по схеме б) [2] — 60 *ккал/моль* и по схеме в) [3] — 58,8 *ккал/моль*. Таким образом можно считать, что энергия активации получения циклопентадиена, независимо от пути получения, в среднем равна 59 *ккал/моль*.

Другой пример. Этилен получают дегидратацией этилового спирта или этилового эфира. По данным К. В. Топчиевой и К. Юн-Пина [4] средняя энергия активации образования этилена в обоих случаях одинакова и равна 14,5 *ккал/моль*.

Таким образом можно полагать, что предположение о независимости энергии активации от пути имеет вид некоторой закономерности, по крайней мере, частного характера, а соотношение (5) показывает, что при наличии ряда превращений $A_1 \to C$; $A_2 \to C$; $A_3 \to C$ и т. д. разницы в активационных барьерах прямых реакций и энергиях активации обратных реакций пропорциональны разности теплот образования исходных веществ.

Необходимо отметить, что соотношение (5) простым образом преобразуется в зависимость

$$E_0 = K - |\Delta H_{A_i}|, \tag{6}$$

которая может рассматриваться частным случаем известного соотношения Поляни — Н. Н. Семенова [5, 6].

Справедливость зависимости (6) применительно к некоторым радикальным реакциям, данные по которым приведены у Н. Н. Семенова [6], отмечались мною ранее *.

Высказанные соображения могут быть использованы при оценке величин собственно активационных барьеров реакций и теплот образования переходных комплексов и применены для суждения о механизме превращений веществ, как это сделано, например, в случае [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов, ДАН, **100**, 731, 1955; Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 869, 1955.
2. L. Küchler, Zs. phys. Chem., B **53**, 307, 1943.
3. Don W. Vanas, W. D. Walters, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 4035, 1948.
4. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, **29**, 1954, 1955.
5. C. M. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 34, 11, 1938.
6. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд.-во АН СССР, М., 1954.

---

* Выступление на Всесоюзном совещании по проблемам кинетики катализа и реакционной способности, Москва, июнь, 1955 г. (См., например, Журн. физ. химии, **29**, 1929, 1955).

ХРОНИКА

ПАМЯТИ НИКОЛАЯ АЛЕКСЕЕВИЧА ИЗГАРЫШЕВА

Прошел год с того печального момента, когда 20 марта 1956 г. скончался выдающийся физико-химик и электрохимик Николай Алексеевич Изгарышев. Как ученый и как создатель большой школы он оставил глубокий след и в науке, и в развитии электрохимической промышленности.

Н. А. Изгарышев приступил к самостоятельной научной деятельности (1910 г.) под сильным влиянием теории растворов Д. И. Менделеева, нашедшей свое дальнейшее развитие в работах Д. П. Коновалова, В. А. Кистяковского, И. А. Каблукова и других выдающихся современников. Н. А. Изгарышев исследовал влияние растворителя, добавок коллоидов и посторонних электролитов на э. д. с. и поляризацию различных металлов в растворах их солей. Эти исследования убедили его в большой важности явлений сольватации для электрохимических процессов.

В первые годы после революции вокруг Н. А. Изгарышева собирается группа талантливой молодежи, и вместе с нею он интенсивно разрабатывает целый ряд актуальных электрохимических и коррозионных проблем. Оригинальное направление экспериментальных исследований благоприятствует формированию новых обобщающих идей. Опираясь на полученные экспериментальные данные (1915—1921 гг.), Н. А. Изгарышев выдвигает новую теорию гальванических элементов, согласно которой э. д. с. определяется сольватацией ионов и работой отрыва электрона от металла. Одновременно Н. А. Изгарышев подчеркивает неудовлетворительность представлений об электролитической упругости растворения металлов.

В тесной связи с этим теоретическим обобщением стоит развитое в 1921 г. Н. А. Изгарышевым новое понимание природы перенапряжения. Изучая кислородное перенапряжение в растворах различных сульфатов, Н. А. Изгарышев приходит к идее, что пренапряжение определяется замедленностью электродных реакций. Особое значение имеет то, что десольватация ионов при электрохимических реакциях протекает не мгновенно. Ее замедленность требует приложения повышенных потенциалов, что и проявляется в явлениях перенапряжения. Позднее (1953—1956 гг.) Н. А. Изгарышев на примере растворов H_2SO_4 показал наличие прямой связи перенапряжения с сольватацией электролита.

Полученные (1921—1929 гг.) опытные данные привели к открытию того явления, которое принято называть «эффектом Изгарышева». Этот эффект заключается в том, что добавки посторонних электролитов, которые не принимают прямого видимого участия в электрохимической реакции, оказывают существенное влияние на поляризацию. Особенно замечательно то, что эффект Изгарышева может быть положительным и отрицательным, т. е. повышать и понижать величину поляризации. Нередко эффект Изгарышева достигает многих сотен милливольт. Это открытие было весьма неожиданным и привлекло к себе внимание ряда исследователей. Позднее (1947—1953 гг.) Н. А. Изгарышев обобщил открытый им эффект, показав в ряде работ, что добавки посторонних электролитов в некоторых случаях не только влияют на величину поляризации, но и на направление электрохимических реакций.

Большие заслуги имеет Н. А. Изгарышев и его школа в развитии электрохимической промышленности цветных металлов в СССР.

Глубокое уважение заслужил Н. А. Изгарышев своей деятельностью как профессор и редактор Журнала физической химии.

Список научных трудов члена-корреспондента АН СССР Н. А. Изгарышева за период 1908—1956 гг.

Работы по теории процессов в гальванических элементах

1. О пассивности металлов, ЖРФ-ХО, **47**, 1337, 1915.
2. О потенциалах отравленных электродов (совм. с Колдаевой), Zs. Elektrochem., **30**, 83, 1924.
3. О значении гидратации для механизма возникновения электродвижущих сил, ЖРФ-ХО, 58, 1175, 1926; Zs. Elecktrochem., **31**, 192, 1925.
4. О теории гальванических элементов, Zs. Elektrochem., **34**, 128, 1928.
5. Действие нейтральных солей на потенциалы окислительно-восстановительных элементов (совм. с А. В. Турковской), Zs. phys. Chem., **140**, 3/4, 1929.
6. Электродвижущая сила водородного электрода в безводных органических кислотах (совм. с С. А. Плетеневым), Zs. Elecktrochem., **36**, 457, 1930.

Работы по электродным процессам при электролизе и по теории поляризации

7. Гидратация ионов и перенапряжение на электродах (совм. с С. С. Беркман), Вестн. Ломонос. физ. хим. об-ва, вып. 1, 1921; Zs. Elektrochem., 28, 40, 1922.
8. О влиянии фтористых солей на электродное перенапряжение (совм. с Д. В. Степановым), Сборник работ по чистой и прикладной химии, Научное хим.-техн. изд-во, Петроград, 1924; Zs. Elektrochem., **30**, 158, 1924.
9. О действии переменного тока на поляризацию при выделении металлов (совм. с С. С. Беркман), Zs. Elektrochem., **31**, 180, 1925.
10. О действии нейтральных солей на катодную поляризацию (совм. с Х. М. Равикович), Zs. phys. Chem., **140**, 3/4, 1929.
11. О влиянии переменного тока на выход по току при электролитическом осаждении металлов (совм. с Н. Т. Кудрявцевым), Zs. Elektrochem., **38**, № 3, 1932.
12. Активирование электрохимических процессов образования персульфатов, ЖРФ-ХО, **62**, 1930.
13. Об электродных процессах осаждения и растворения металлов в зависимости от природы ионов и концентрации (совм. с Е. Я. Майоровой), Журн. общ. химии, **6**, 1203, 1935.
14. Электролитическое выделение свинца и цинка из их сульфидов (совм. с Н. К. Григорьевым), Журн. общ. химии, **6**, 1676, 1935.
15. Электролитическое получение сплава медь — никель — цинк (совм. с Х. М. Равикович), Журн. общ. химии, **9**, № 16, 1939.
16. Гальваностегические металлопокрытия и новейшие этапы теории электродных процессов, Труды 2-й конференции при АН СССР, 1940.
17. Зависимость анодного процесса при электросинтезе перхлоратов от катиона исходного электролита (совм. с М. Г. Хачатурян), ДАН, 56, № 9, 1947.
18. О влиянии различных катионов на течение анодного процесса при электролизе их хлоридов (совм. с М. Г. Хачатурян), ДАН, 59, № 6, 1948.
19. Изменение потенциала выделения водорода на никелевом катоде в присутствии некоторых добавок (совм. с М. Я. Фиошиным), ДАН, **100**, 311, 1955.
20. О механизме электроокисления серной кислоты в надсерную (совм. с Е. А. Ефимовым), ДАН, **106**, 1039, 1956.
21. Изучение катодного процесса при электровосстановлении щавелевой кислоты (совм. с И. И. Арямовой), ДАН, **57**, 45, 1947.
22. Изучение катодного процесса при электровосстановлении щавелевой кислоты, Журн. общ. химии, **18**, № 3 1948.
23. Нормальные и диффузионные потенциалы в неводных растворах, Zs. Elektrochem., 18, 1912.
24. Анодный процесс электроокисления сульфатов и его зависимость от катионов (совм. с А. А. Петровой), Журн. физ. химии, **24**, 888, 1950.
25. Катодные процессы при электровосстановлении нитрометана (совм. с А. А. Петровой), Журн. физ. химии, **24**, 745, 1950.
26. Исследование анодного процесса при электролизе водных растворов серной кислоты (совм. с Е. А. Ефимовым), Журн. физ. химии, **27**, 130, 1953.
27. К вопросу о перенапряжении кислорода в растворах серной кислоты (совм. с В. В. Малощук), Журн. физ. химии, **27**, 310, 1953.
28. Влияние степени окисления платинового анода на кинетику электрохимического выделения кислорода в растворах серной кислоты (совм. с Е. А. Ефимовым), Журн. физ. химии, **30**, 1606, 1956.
29. Исследование зависимости кинетики выделения кислорода на гладком платиновом аноде от концентрации серной кислоты (совм. с Е. А. Ефимовым), Журн. физ. химии, **30**, 1805, 1956.
30. Адсорбция органических веществ на катоде и потенциал их восстановления (совм. с М. Я. Фиошиным), ДАН, 90, 581, 1953.

Работы по электродным процессам в присутствии лиофильных коллоидов

31. Электродные процессы в присутствии коллоидов (совм. с П. С. Титовым), Вестн. прикл. химии и химич. технологии, № 4, 1917—1918; ЖРФ-ХО, 49, 1917.

32. Влияние коллоидов на строение поверхности электролитического цинка (совм. с Д. В. Степановым), Вестн. прикл. химии и химич. технологии, № 5, 1917—1918.
33. О природе металло-коллоидных комплексов, ЖРФ-ХО, 50, 1918.
34. О теплоте образования металло-коллоидных комплексов (совм. с П. С. Титовым), ЖРФ-ХО, 50, 1918.
35. Электродные процессы в присутствии сахара (совм. с Д. В. Степановым), ЖРФ-ХО, 50, 1918.
36. Исследование металло-коллоидных комплексов при помощи ультрамикроскопа (совм. с К. С. Пономаревой), ЖРФ-ХО, 50, 1918.
37. Электрохимия коллоидных сред, Вестн. Ломонос. физ.-хим. о-ва, вып. 1, 1921.
38. О влиянии коллоидов на перенапряжение (совм. с С. С. Беркман), Вестн. Ломонос. физ.-хим. о-ва, вып. 1, 1912; Zs. Elektrochem., 28, 48, 1922.

Работы по коррозии и пассивности металлов

39. Об аномалиях хрома и об его отношении к действию переменного тока при электролизе (совм. с А. Д. Обручевой), Zs. Elektrochem., 29, 28, 1923.
40. Активирование реакции растворения никеля (совм. с С. А. Шапиро), Zs. phys. Chem., 140, 3/4, 1929.
41. О растворении алюминия и его сплавов в присутствии различных электролитов (совм. с В. И. Иорданским), ЖРФ-ХО, 60, 114, 1928.
42. Современная теория коррозии металлов и методы испытания их химического сопротивления, Цветные металлы № 3, 1930.
43. Исследования по защите железа металлическими покрытиями, Цветные металлы, № 3, 1930.
44. О влиянии коллоидного графита на коррозию котельного железа (совм. с А. С. Смирновым), Минеральное сырье, № 9, 1934.
45. Коррозия металлических материалов при варке и хранении растительных соков и пюре (совм. с И. И. Сидоришиным), Коррозия и борьба с ней, т. I, вып. I.
46. О стандартизации методов исследования качества металлических покрытий (совм. с Н. П. Егоровой), Цветные металлы, № 6, 1931.
47. Химическая стойкость сварных швов котельного железа (совм. с И. И. Сидоришиным), Химическое машиностроение, 1, 26, 1934.
48. Агрессивные среды химической промышленности и коррозия металлов химической аппаратуры, Москва, 1939.
49. Электролитическое покрытие металлов перекисью свинца и ее антикоррозионные свойства, Цветные металлы, № 4, 1931.
50. Пассивность металлов и зависимость ее от природы растворителя, Zs. Elektrochem., 19, 492, 1913.
51. Электрохимическая теория разрушения металлов, Вестн. прикл. химии и химич. технологии, № 1, 2, 3, 1916.

Работы по прикладной электрохимии

52. Электролитическое получение металлической сурьмы из руд (совм. с С. А. Плетеневым), Цветные металлы, № 5, 1931; Zs. Elektrochem., 37, 363, 1931.
53. Электролитическое осаждение ниобия и его отделение от тантала (совм. с Преде), Zs. Elektrochem., 39, № 6, 1933.
54. Электролитическое осаждение металлического ниобия (совм. с Г. Е. Каплан), Журн. общ. химии, 4, 1415, 1933.
55. Электролитическое рафинирование олова (совм. с А. А. Грегорович), Цветные металлы, № 3, 1930.
56. Электролитическое получение металлического лития (совм. с С. А. Плетеневым), Цветные металлы, 1931.
57. Получение электролитического железа из титанистого железняка (совм. с А. Н. Крестовниковым), Труды Ин-та прикл. минералогии, 1932.
58. Метод электрогаллоидирования веществ (жидкостей), нерастворимых в воде (совм. В. С. Поликарповым), ДАН, 27, № 9, 1940.
59. Успехи электросинтеза в органической химии (совм. с М. Я. Фиошиным), Усп. химии, 25, 486, 1956.
60. Процессы электровосстановления ацетона в зависимости от природы катода и катализатора (совм. с И. И. Арямовой), ДАН, 84, 313, 1952.
61. Об электросинтезе аминобензойных кислот (совм. с М. Я. Фиошиным), ДАН, 90, 189, 1953.
62. Об электросинтезе п-аминодиэтиланилинсульфата (совм. с С. С. Кругликовым), ДАН, 94, 913, 1954.
63. Получение блестящих осадков никеля из аммиачных электролитов (совм. с Н. Т. Кудрявцевым), ДАН, 96, 311, 1955.
64. Электросинтез метилантрапилата (совм. с М. Я. Фиошиным), ДАН, 104, 744, 1955.

Работы по коллоидной химии

65. О скорости движения водородного иона в гелях при действии тока (в присутствии различных солей) (совм. с А. Л. Померанцевой), Zs. Elektrochem., 29, 581, 1923 и 31, № 1, 1925.
66. Набухание в присутствии органических кислот в зависимости от их строения, (совм. с А. Л. Померанцевой), ЖРФ-ХО, 58, 164, 1926; Kolloid-Zs., 38, 235, 1925,
67. Осаждение белков различными органическими кислотами в зависимости от их строения (совм. с М. И. Богомоловой), ЖРФ-ХО, 58, 156, 1926.
68. О скорости химических реакций в присутствии коллоидов (совм. с М. И. Богомоловой), ЖРФ-ХО, 56, 61, 1924.
69. О влиянии понижения температуры на нитроглицериновые пороха(совм.с В. П. Первушкиным), Изв. Артакадемии, 1947.
70. Электрохимические процесссы в присутствии коллоидов, Kolloidchem. Beihefte, 14, 1921.

Активирование химических реакций нейтральными солями

71. Активирование реакции растворения мрамора нейтральными солями (совм. с С. А. Шапиро), ЖРФ-ХО, 60, 127, 1928; Zs. phys. Chem., 128, 3/4, 1927; 131, 5/6, 1928.
72. Действие солей на реакцию окисления бихроматом (совм. с А. К. Беляевым), ЖРФ-ХО, 62, 249, 1930.

Работы по взаимному вытеснению металлов из их солей другими металлами

73. О взаимном вытеснении металлов из растворов, Журн. общ. химии, 4, 987, 1933.
74. Покрытие металлами без электротока, «Коррозия и борьба с ней», сборник № 5, 1933,Труды 1-й конфер. по коррозии при Академии наук СССР, 1935.
75. Теория и практика взаимного вытеснения металлов в свете современной электрохимии, Москва, 1936.

Работы по взаимному вытеснению металлов из паров их солей (пароМеталлизация)

76. Взаимное вытеснение металлов из паров их солей и использование этого процесса для борьбы с коррозией металлов (совм. с Э. С. Саркисовым), ДАН, 28, 435, 1938; Журн. общ. химии, № 8, 1938.
77. Покрытия сплавами алюминий-хром и хром-серебро из паров их солей (совм. с Э. С. Саркисовым), ДАН, 27, № 9, 1940.
78. Взаимное вытеснение металлов из паров их солей, Изв. АН СССР, № 6, 1941.
79. Парохромовые покрытия на железе и стали (совм. Э. С. Саркисовым), Сообщение АН ГрузССР, № 3, 78, 1942.
80. Применение металлических покрытий для защиты от коррозии, Журн. хим. пром., 15—16, 1941.
81. Механические свойства диффузионных хромовых покрытий (совм. с Н. С. Горбуновым и И. Д. Юдиным), ДАН, 56, 419, 1947; Журн. прикл. химии, 20, 304, 1947.
82. Микротвердость диффузионных кремневых покрытий (совм. с Н. С. Горбуновым), ДАН, 91, 295, 1953.

Статьи различного содержания

83. Константы электролитической диссоциации циклопарафиновых кислот (совм. с Н. Д. Зелинским), ЖРФ-ХО, 40, 1379, 1908; Phys. chem. Zentralbl., 561, 1908.
84. Грязевые вулканы Керченского полуострова и Темрюкско-Таманского района (совм. с А. Ф. Слудским), Рудный вестник, № 3—4, 1917.
85. Химическое взаимодействие в тихом электрическом разряде (совм. с Мозер), Zs. Elektrochem., 16, 613, 1910.

Книги

1. Исследования в области электродных процессов, Диссертация, Москва, 1914.
2. Электрохимическая теория разрушения металлов, Москва, 1916.
3. Болезни металлов и средства их сохранения, Москва, 1922.
4. Современная теория растворов, Госиздат (серия Совр. проблемы естествознания), Москва, 1923.
5. Химическая термодинамика, Ленхимсектор, Ленинград, 1927.
6. Электрохимия и ее техническое применение, 1-е и 2-е издание, Ленхимсектор, Ленинград, 1923 и 1931.
7. Гальваностегия и гальванопластика, Госиздат, Москва, 1926.
8. Электрохимия в металлургии и электрохим. промышленности, Госиздат, Москва, 1928.
9. Электрохимия цветных и благородных металлов, Металлургиздат, Москва, 1933.
10. Коррозия металлов, применяемых в технике водоснабжения, Госстройиздат, Москва, 1934.
11. Курс коллоидной химии для специальности «пороха» и «взрывчатые вещества», Изд-во Артиллерийской академии, 1944.
12. Очерки физической химии порохов, Изд-во АН СССР, Москва, 1947.
13. Курс теоретической электрохимии (совм. с С. В. Горбачевым), Госхимиздат, Москва, 1951.

С. В. Горбачев и М. Г. Хачатурян

РЕЦЕНЗИИ

Б о у д е н и И о ф ф е. **Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах**. Перевод с английского под редакцией канд. техн. наук А. И. Гольбиндера. С предисловием проф. Н. А. Холево. ИИЛ. 1955. Стр. 115. (E. P. Bowden and A. D. Joffe, Initination and Growth of Explosion in Liquids and Solids.Cambridge. 1952).

Основное содержание книги Боудена и Иоффе составляет изложение результатов исследований (выполненных в лаборатории Боудена) о роли адиабатического сжатия газовых включений при взрыве жидких и твердых взрывчатых веществ. Удар по взрывчатому веществу, содержащему газовые включения или находящемуся в замкнутом газовом пространстве, ведет к адиабатическому сжатию газа, сопровождающемуся повышением температуры согласно известной формуле:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}}. \qquad (1)$$

Вычисление показывает, что уже при степени сжатия 1 : 20 подъем температуры в газовом пузырьке составляет$\sim$450°C. Между тем, даже при слабом ударе достигаются значительно бо̀льшие сжатия и температуры. Роль адиабатического сжатия при инициировании взрыва доказывается, например, тем, что чувствительность нитроглицерина значительно уменьшается при повышении начального давления азота, так как при этом снижается степень сжатия, достигаемая при ударе. Удаление газовых включений из взрывчатого вещества также снижает его чувствительность к удару. Этим объясняется явление так называемой «мертвой запрессовки» взрывчатых веществ, т. е. понижение их чувствитеьности к удару в результате предварительной запрессовки под высоким давлением.

Результаты исследований Боудена с сотрудниками представляют несомненный интерес для понимания природы инициирования взрыва. Возможно, что и распространение взрывной волны в некоторых случаях (детонация с низкой скоростью) связано с адиабатическим сжатием газовых включений.

Книга Боудена и Иоффе не охватывает, однако, всех вопросов инициирования и распространения взрыва. В книге не обсуждается вопрос о природе высокоскоростной детонации ($\sim$8000 *м/сек*), не рассматривается химизм процессов инициирования и распространения взрыва. Было бы правильнее поэтому озаглавить книгу «Роль адиабатического сжатия при инициировании взрыва ударом».

Книга, несомненно, должна быть прочитана каждым специалистом, интересующимся вопросами производства, хранения, применения и исследования взрывчатых веществ.

К сожалению, в переводе книги имеется ряд недочетов.

В тексте перевода встречаются ошибки, искажающие смысл оригинала. Так, в переводе на стр. 92 говорится об эндотермическом разложении нитроглицерина и нитроцеллюлозы без упоминания о том, что такой процесс совершается на поверхности этих взрывчатых веществ, на что указывается в оригинале. На этой же странице передача тепла из газовой фазы поверхности твердого вещества рассматривается как происходящая за счет теплопроводности, хотя в оригинале говорится только о диффузионной конвекции и излучении как факторах, участвующих в этом процессе.

На стр. 33 сперва указывается что «на рис. 11 показана капля нитроглицерина, имеющая форму кольца» (?). Однако в оригинале нет слова «капля», и несколькими строками ниже переводчик опровергает самого себя, где про тот же рис. 11 он пишет, что на нем «нитроглицерин нанесен в виде пленки».

На той же стр. 33 в переводе пишется об опытах «с закругленными бойками, имеющими полость». Однако в большем согласии с оригиналом такие бойки (см. также рис. 10) следовало бы характеризовать не как закругленные, а как фигурные.

Из-за неточного перевода подписи под рис. 15 у читателя составляется неправильное представление об условиях опыта, изображенного на этом рисунке. В оригинале говорится о газовых включениях, образующихся при ударе по глицерину, нанесенному на поверхность слюды в виде капель; в переводе же пишется о капле. Между тем, для получения картины, изображенной на этом рисунке, существенно именно нанесение множества капель. В переводе имеются также и другие неточности.

По сравнению с английским изданием в переводном издании ухудшено качество рисунков в результате печатания их на бумаге невысокого качества. Непонятно, почему хотя бы часть рисунков не была напечатана на вкладках из лучшей бумаги, как это сделано в английском издании. Из-за плохого качества на некоторых рисунках (см., например, рис. 48—а, 71) не заметны важные детали воспроизводимых изображений.

Неточности перевода и плохое качество ряда рисунков затрудняют чтение этой интересной книги.

Б. В. Ерофеев

Поступила
22.X.1956

СОДЕРЖАНИЕ

А. А. Баландин. Механизм гетерогенного катализа и кинетика каталитической дегидрогенизации . . . 745

Г. А. Хачкурузов и Б. И. Броунштейн. Вычисление термодинамических функций двухатомных идеальных газов, молекулы которых находятся в $^2\Pi$ состоянии. II. Частные случаи. Примеры расчетов . . . 770

А. К. Скрябин. Кинетика процесса кристаллизации растворов и расплавов. 780

А. М. Сухотин. Об ассоциации ионов в растворах. I. Образование ионных пар . . . 792

М. В. Смирнов и Л. Е. Ивановский. Восстановление ионов Th^{4+} в хлоридных расплавах металлическим торием . . . 802

П. Г. Маслов. К методам расчета термодинамических свойств органических соединений в твердой фазе . . . 808

А. Т. Давыдов и Р. З. Давыдова. Исследование зависимости величины адсорбции и энергии обмена кремневой кислоты от температуры . . . 815

Ю. П. Симанов и Р. Д. Куршакова. Получение и рентгенографическое исследование $MnWO_4$ и вольфраматов ряда $FeWO_4(Fe_xMn_{1-x})WO_4—MnWO_4$. 820

И. А. Васильева, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, Т. Н. Резухина. Равновесие вольфрамата меди с водородом и термодинамические характеристики $CuWO_4$ . . . 825

М. И. Винник, Р. Н. Круглов, Н. М. Чирков. Функция кислотности растворов фтористого бора в фосфорной кислоте . . . 832

В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский. Исследование равновесия жидкости и пара в системе кислород—аргон—азот . . . 836

К. Б. Яцимирский и П. М. Милюков. Изменение термодинамических функций при ступенчатом комплексообразовании. I. Аммиачные комплексы никеля и меди . . . 842

Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян. К вопросу о вырожденном разветвлении. II. Роль формальдегида при окислении метана . . . 851

Н. С. Ениколопян, Г. В. Королев, Г. П. Савушкина. О максимальных концентрациях стабильных промежуточных продуктов в сложных цепных реакциях . . . 865

А. И. Растрененко и И. Е. Неймарк. Пористая структура титаносиликагелей и алюмосиликагелей и их каталитическая активность . . . 874

В. Н. Рожанский, Ю. В. Горюнов и Н. В. Декартова. Некоторые особенности влияния поверхностно-активной среды на деформацию и связанное с ней изменение электросопротивления металлических монокристаллов . . . 882

Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калюжная. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов. IV. Система Bi—Sb . . . 887

В. Б. Фальковский и О. Н. Флоринский. Кинетика конверсии уксусной и масляной кислот до кетонов . . . 893

Ю. В. Филиппов и Ю. М. Емельянов. Электрическая теория озонаторов. I. Статические вольтамперные характеристики озонаторов . . . 896

Р. М. Флид, И. И. Моисеев, Е. М. Калмыкова. Кинетика и механизм каталитических превращений ацетилена . . . 904

Методы и техника физико-химического исследования

Я. М. Варшавский и М. Г. Ложкина. Методика изучения реакций изотопного обмена водорода в среде жидкого фтористого дейтерия. . . . 911

Н. Г. Алексеев, В. П. Григал, А. В. Козлова и В. А. Прохоров. Применение сцинтилляционного спектрометра в физико-химических исследованиях . . . 915

Письма в редакцию

Е. А. Будрейко. Развитие учения об электропроводности в трудах А. С. Савельева. . . . 920

Л. А. Николаев. Активация каталитической функции индиго—кармина в реакции окисления сероводорода . . . 923

В. А. Тулупов. О частном случае связи энергии активации с термодинамическими величинами . . . 925

Хроника

. В. Горбачев М. Г. Хачатурян в. Памяти Н. А. Изгарышева 928

Рецензии

Б. В. Ерофеев. Рецензия на книгу Ф. Боуден и А. Д. Иоффе «Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах» 932

CONTENTS

. A. Balandin. The Mechanism of Heterogeneous Catalysis and the Kinetics of Catalytic Dehydrogenation. 745
A. Khachkuruzov and B. I. Brounshtein. Calculation of Thermodynamic Funnctors of Ideal Diatomic Gases, the Mo'ecules of Which Are in the $^2\pi$ S ate. II. Particular Cases. Illustrations of the Calculations 770
. K. Skryabin. The Kinetics of the Crystallisation Process in Solutions and Melts 780
. M. Sukhotin. On Ionic Dissociation in Solutions. I. The Formation of Ion Pairs. 792
I. V. Smirnov, L. E. Ivanovskiĭ. The Reduction of Th^{4+} Ions in Chloride Melts by Metallic Thorium.. 802
. G. Maslov. Methods of Calculating the Thermodynamic Properties of Organic Compounds. 808
. T. Davydov and R. Z. Davydova. A Study of the Temperature Dependence of the Adsorption and the Exchange Energy of Silicic Acid 815
u. P. Simanov and R. D. Kurshakova. Synthesis and X-Ray Analysis of $MnWO_4$ and of Tungstates of the Series $FeWO_4$—$(Fe_xMn_{1-x})WO_4$—$MnWO_4$. 820
. A. Vasil'eva, Ya. I. Gerasimov, Yu. P. Simanov and T. N. Rezukhina. The Equilibrium between Copper Tungstate and Hydrogen. . . 825
I. I. Vinnik, R. N. Kruglov and N. I. Chirkov. The Acidity Function of Boron Fluoride in Phosphoric Acid Solution 832
. G. Fastovskiĭ and Yu. V. Petrovskiĭ. A Study of the Vapor-Liquid Equilibrium in the System Oxygen—Argon—Nitrogen. 836
. B. Yatsimirskiĭ, P. M. Milyukov. Changes in the Thermodynamic Functions during Stepwise Complex Formation. I. The Ammonia Complexes of Nickel and Copper. 842
. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan and A. B. Nalbandyan. On the Theory of Degenerate Chain Branching. II. The Role of Formaldehyde in the Oxidation of Methane.. 851
. S. Enikolopyan, G. V. Korolev, G. P. Savushkina. On the Maximum Concentration of Stable Intermediates in Complex Chain Reactions. 865
. I. Rastrenenko and I. E. Neimark. The Porous Structure of Titanosilicagels and Alumosilicagels and Their Catalytic Activity. 874
. N. Rozhanskiĭ, Yu. V. Goryunov and N. V. Dekartova. Some Particularities of the Effect of a Surface Active Medium on the Deformation of Metallic Monocrystals and the Related Change in Their Electrical Resistance 882
. N. Gratsianskiĭ and P. F. Kaluzhnaya. Studies on the Resistance to Corrosion of Solid Solutions of Metals. IV. The System Bi-Sb. 887
. B. Falkovskiĭ and O. N. Florinskiĭ. The Kinetics of the Conversion of Acetic and Butyric Acids to Ketones. 893
u. V. Filippov and Yu. M. Emelyanov. The Electrical Theory of Ozonizers. I. The Static Volt-Ampere Characteristics of Ozonizers 896
. M. Flid, I. I. Moiseev, E. M. Kalmykova. The Kinetics of the Liqiud Phase Hydration of Acetylene in the Presence of Mercury Salts. . . 904

Experimental Methods and Techniques

a. M. Varshavskiĭ and M. G. Loshkina. A Method for Investigating the Isotopic Exchange Reaction in a Liquid Deuterium Fluoride Medium 911
. G. Alekseev, V. P. Grigal, A. V. Kozlova, V. A. Prokhorov. Application of the Scintillation Spectrometer in Physico-Chemical Studies 915

Communications to the Editor

E. A. Budreiko. Development of the Theory of Electroconductivity in the Works of A. S. Solov'ev. 920
L. A. Nikolaev. Activation of the Catalytic Function of Indigo Carmine in the Hydrogen Sulfide Oxidation Reaction. 923
V. A. Tulupov. On a Particular Case of Correlation between the Energy of Activation and Thermodynamic Properties 925

Chronicle

S. V. Gorbachev. In Memory of N. A. Izgaryshev. 928

Reviews

B. V. Erofeev. Bauden and Ioffe. The Initiation and Development of Explosions in Solids and Liquids. 932

Т-05032 Подписано к печати 30/V1957 г. Печ. л. 16,44 Уч.-изд. л. 17,9
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 6 Зак. 1428. Тираж 4075 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.